N° D'ORDRE :

THÈSE

présentée

AU CENTRE SCIENTIFIQUE ET POLYTECHNIQUE
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS XIII

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

par

Anne-Marie MARTRE
Maitre ès-Sciences Physiques

Contribution à l'étude du système $CdCO_3$ - CdO - CO_2 en fonction de la température et de la pression.

soutenue le 14 mars 1975 devant la commission d'examen

MM. J. SAUREL	*Président*
G. SAADA	*Examinateurs*
C. PETOT	*Examinateurs*
Mlle P. POUILLEN	*Examinateurs*
M. R. AUMONT	*Invité*

N° D'ORDRE :

THÈSE

présentée

AU CENTRE SCIENTIFIQUE ET POLYTECHNIQUE
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS XIII

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

par

Anne-Marie MARTRE
Maître ès-Sciences Physiques

Contribution à l'étude du système $CdCO_3$ - CdO - CO_2 en fonction de la température et de la pression.

soutenue le 14 mars 1975 devant la commission d'examen

MM. J. SAUREL	*Président*
G. SAADA	*Examinateurs*
C. PETOT	*Examinateurs*
Mlle P. POUILLEN	*Examinateurs*
M. R. AUMONT	*Invité*

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A Monsieur Jean SAUREL
Directeur des Lycées
au Ministère de l'Education

qui a été mon Directeur de Laboratoire jusqu'en 1973 et m'a initiée à la recherche . La compétence de ses directives, l'attention et la bienveillance avec lesquelles il a toujours guidé mon travail en ont beaucoup facilité l'avancement. Je voudrais qu'il trouve ici l'expression de toute ma reconnaissance.

A Mademoiselle Paulette POUILLEN
Chargée de Recherche au C.N.R.S.

sans qui ce mémoire n'eut pas été entrepris et qui a dirigé cette recherche en me faisant toujours partager ses connaissances . J'ai pu compter sans réserve sur son aide . Je suis heureuse de pouvoir ici la remercier et lui exprimer mon amitié.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548121_0044

Je voudrais aussi exprimer ma reconnaissance :

à Monsieur le Professeur SAADA, Directeur du Laboratoire pour l'Etude des Propriétés Mécaniques et Thermodynamiques des Matériaux du C.N.R.S., qui m'a accueillie dans ce Laboratoire et m'a permis de présenter ce travail sous forme de thèse,

à Monsieur AUMONT, Maître de Recherche au C.N.R.S., qui a proposé le sujet. Je le remercie pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude,

à Monsieur PETOT, Maître de Conférences, dont l'expérience et les conseils ont contribué à faciliter mon travail,

à tous ceux qui m'ont apporté leur aide, spécialement

à Mesdames BARON et VROUX, à Messieurs FAIVRE et LEMAITRE pour leur participation aux examens radiocristallographiques et microscopiques ainsi qu'à l'élaboration du carbonate,

à Monsieur TANE et au Personnel de la Bibliothèque pour leur active collaboration,

aux mécaniciens du Centre Scientifique et du Laboratoire pour leur aide technique

et à ceux qui ont contribué à la réalisation matérielle de ce mémoire : Mademoiselle GROS , Madame MARCHAND et le Personnel du Service de Reprographie qui ont assuré, avec soin, la dactylographie et la reproduction de ce texte.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 1

Chapitre I - TRAVAUX ANTERIEURS

1 - Préparation du carbonate de cadmium. 4
2 - Préparation de l'oxyde de cadmium. 5
3 - Structure cristalline du carbonate de cadmium. 6
4 - Structure cristalline de l'oxyde de cadmium. 7
5 - Décomposition thermique du carbonate de cadmium. 7

Chapitre II - METHODES EXPERIMENTALES ET APPAREILLAGE

I - METHODES DE CARACTERISATION DES ECHANTILLONS. 15

1 - Analyse thermique différentielle. 15
2 - Analyse morphologique.
a) L'analyse granulométrique 16
b) L'observation au microscope 19
3 - Analyse radiocristallographique. 21

II - METHODE D'ANALYSE DEBITMETRIQUE ET D'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE SIMULTANEES.
CARACTERISTIQUES GENERALES DE L'APPAREILLAGE. 22

1 - Généralités. 22
2 - Principe de fonctionnement du débitmètre. 24
3 - Schéma de principe du dispositif. 25
4 - Analyse de la méthode. 26
5 - Données numériques relatives au dispositif expérimental choisi. 28
6 - L'ensemble expérimental. 29
7 - Exemple d'expérience. 35
8 - Etalonnage du débitmètre. 38
9 - Conclusion. 44

Chapitre III - ETUDE EXPERIMENTALE DU SYSTEME $CdCO_3$-CdO-CO_2

I - DONNEES PRELIMINAIRES. 47

1) Echantillons. 47

a) Origine 47
b) Morphologie 49
c) Identification des produits 51
d) Déshydratation du carbonate de cadmium. 54

2) Influence des paramètres expérimentaux sur la décomposition du carbonate de cadmium. 56

a) Influence de l'origine du carbonate 57
b) Influence de la quantité de produit 58
c) Influence de la vitesse de chauffage 58
d) Influence de la nature et de la pression du gaz au voisinage de l'échantillon. 59

II - ETUDE DE L'EQUILIBRE $CdCO_3 \rightleftarrows CdO + CO_2$ JUSQU'A DES PRESSIONS DE GAZ CARBONIQUE DE 300 BAR. 62

1) Conditions d'expériences. 62

2) Réaction $CdCO_3 \rightleftarrows CdO + CO_2$. 64

a) Réaction de décarbonatation 64
b) Réaction de recarbonatation 67
c) Remarques sur ces résultats. 69

3) Traitements des échantillons. 70

a) Traitement mécanique 70
b) Traitement thermique. 73

4) Décompositions et recarbonatations isothermes. 76

5) Granulométrie des échantillons. 80

Mécanisme réactionnel - Cinétique. 84

6) Réversibilité de la réaction. 93

a) Cycles thermiques successifs 93
b) Mélanges de carbonate et d'oxyde. 98

III - CHALEUR DE DECOMPOSITION DU CARBONATE DE CADMIUM. 105

1) Calcul par application de l'équation de Van't Hoff. 105

2) Mesure indirecte par ATD. 108

a) Principe de la mesure 108
b) Choix de la substance de référence 109
c) Conditions expérimentales 111
d) Analyse des résultats 113
e) Valeurs numériques. 117

CONCLUSION 119

INTRODUCTION

Le présent travail a pour objet principal l'étude du système $CdCO_3$ - CdO - CO_2 en fonction de la température et de la pression.

Nous avons été amenés à orienter nos recherches sur ce sujet dans le cadre d'une étude plus générale, faite au Laboratoire pour l'Etude des Propriétés Mécaniques et Thermodynamiques des Matériaux du C.N.R.S., sur la recristallisation des carbonates de cadmium et de calcium.

En effet, la production et la croissance de cristaux de carbonates pourraient être envisagées par voie ignée à partir de la fusion congruente des composés. Actuellement, le point de fusion de ces sels n'est pas connu. Tout au plus, connaît-on une partie du diagramme de phases $CaCO_3$ - CaO - CO_2 dans un domaine limité de température et surtout de pression.

Il nous a été confié l'étude de la partie du diagramme $CdCO_3$ - CdO - CO_2 jusqu'à des pressions de gaz carbonique de quelques centaines de bar, parallèlement à celle faite au Laboratoire par J-P. FONDÈRE à des pressions plus élevées.

Des essais préliminaires nous ont permis de déterminer l'influence, sur la décomposition thermique du carbonate de cadmium, de l'origine des échantillons ainsi que celle de paramètres expérimentaux tels que quantité de produit, vitesse de chauffage, nature et pression du gaz au voisinage de l'échantillon.

Nous avons mis au point une méthode nouvelle, associée à l'analyse thermique différentielle classique, qui permet de mettre en évidence et de mesurer les débits gazeux mis en jeu lorsque l'on fait varier la température de l'échantillon.

Après avoir présenté le principe de la méthode de mesure et les caractéristiques de l'installation, nous donnons les résultats obtenus, avec cet appareillage, au cours de l'étude faite sur le carbonate de cadmium jusqu'à une pression de gaz carbonique de 300 bar.

CHAPITRE I

TRAVAUX ANTERIEURS

Avant de commencer l'exposé de la partie expérimentale de ce travail, nous allons résumer les données antérieures qui nous sont connues, d'une part sur les composés $CdCO_3$ et CdO, d'autre part sur la réaction de décomposition du carbonate de cadmium.

1 - PREPARATION DU CARBONATE DE CADMIUM.

Le carbonate de cadmium se présente sous des aspects différents suivant les conditions dans lesquelles il a été obtenu :

- pulvérulent ou chimique.

Il est généralement préparé en précipitant un sel de cadmium par un carbonate alcalin. Le carbonate se présente sous l'aspect d'une poudre blanche insoluble dans l'eau. Alors que des auteurs de travaux anciens (1), antérieurs à 1900, indiquent avoir obtenu ainsi du carbonate anhydre, CLOUTIER (2) en 1936, en additionnant du carbonate de potassium à une solution de nitrate de cadmium, recueille un précipité basique qu'il identifie soit à $10\ CdCO_3, Cd(OH)_2$ soit à $5\ CdCO_3, Cd(OH)_2$, selon qu'il utilise des solutions diluées ou concentrées.

- recristallisé.

Ce carbonate est préparé par recristallisation dans des solutions. Différentes méthodes sont décrites :

- en chauffant du carbonate de cadmium pulvérulent dans une dissolution de chlorhydrate ou d'azotate d'ammonium en tube scellé à 150 - 180°C [BOURGEOIS (1) en 1886].

- en évaporant, par chauffage au bain-marie, une solution d'ammoniaque dans laquelle est dissous le carbonate de cadmium précipité [DE SCHULTEN (1) en 1897].

Actuellement, les recristallisations de carbonates sont généralement effectuées dans des conditions hydrothermales. En 1971, IKORNIKOVA (3), en utilisant des solutions de chlorure d'ammonium de concentrations 1 à 5 %, a préparé des monocristaux rhomboédriques, incolores et transparents dont les dimensions ont atteint 10 mm. Le corps mère était du carbonate de cadmium en poudre, précipité par chauffage d'un mélange d'hydroxyde de cadmium et de carbonate d'ammonium.

2 - PREPARATION DE L'OXYDE DE CADMIUM.

DITTE (4), en 1871, indique deux variétés d'oxyde de cadmium : d'une part de l'oxyde noir, cristallisé en petites aiguilles brillantes, obtenu par calcination du nitrate et d'autre part de l'oxyde orangé, amorphe, obtenu soit par décomposition du carbonate ou de l'hydroxyde, soit par combustion du cadmium dans l'air.

Plus récemment, des travaux ont été faits sur la décomposition de l'hydroxyde de cadmium (NIEPCE et Coll. (5), (6), (7) ; LOW et KAMEL (8) ; MIKHAIL et KAMEL (9). Par chauffage dans l'air, l'oxyde se forme à partir de 265°C (8). Par chauffage dans le vide, dès 300°C, l'oxyde brun clair se fritte de façon appréciable et les auteurs (9) indiquent que vers 500°C, l'oxyde alors brun foncé perd de l'oxygène et devient non stoechiométrique de formule

$CdO_{0,8}$. Dans une autre publication (10), ces derniers auteurs précisent que l'oxyde obtenu par décomposition du carbonate à l'air est également non stoechiométrique à partir de 400°C et qu'après un chauffage de dix heures entre 400° et 600°C, sa composition est proche de $CdO_{0,85-0,88}$.

3 - STRUCTURE CRISTALLINE DU CARBONATE DE CADMIUM.

Le carbonate de cadmium cristallise dans le système trigonal (ou rhomboédrique) de type calcite (Figure 1).

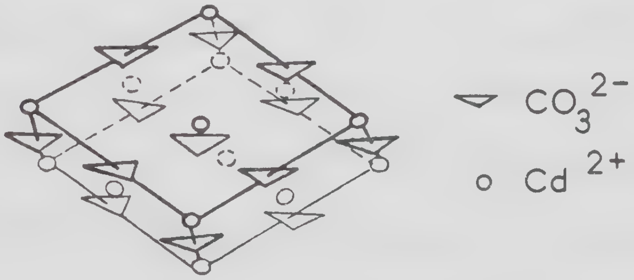


Fig. 1 - Structure de $CdCO_3$.

D'après la fiche A.S.T.M. 8-456 (11), les paramètres de la maille hexagonale sont :

a = 4,930 Å ; c = 16,27 Å

Le groupe spatial est D_{3D}^{6} - R $\bar{3}$ c.

IKORNIKOVA (3) donne les paramètres suivants

pour la maille rhomboédrique : a = 6,131 Å ; α = 47,22 °
et Z = 2

pour la maille hexagonale : a = 4,926 Å ; c = 16,295 Å
et Z = 6

4 - STRUCTURE CRISTALLINE DE L'OXYDE DE CADMIUM.

L'oxyde de cadmium crsitallise dans le système cubique à faces centrées, de type chlorure de sodium (Figure 2).

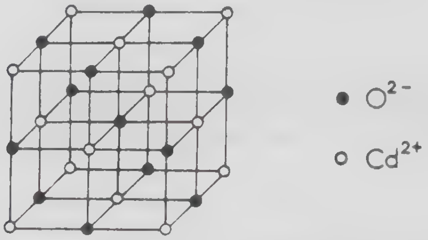


Fig. 2 - Structure de CdO.

La fiche A.S.T.M. 5-0640 (12) donne comme valeur du paramètre du réseau : a = 4,6953 Å et Z = 4.

Le groupe spatial est O_H^5 - F M 3 M.

D'après le Nouveau Traité de Chimie Minérale de PASCAL (13), l'arête de la maille élémentaire est : 4,689 ± 0,003 Å.

5 - DECOMPOSITION THERMIQUE DU CARBONATE DE CADMIUM.

Sous l'effet de la chaleur, le carbonate de cadmium se décompose en oxyde de cadmium et en anhydride carbonique qui se dégage. Il semble que ce soit la seule affirmation que l'on puisse déduire des travaux antérieurs effectués seulement sous vide ou jusqu'à la pression ambiante avec des atmosphères gazeuses de natures différentes. En effet, la diversité des données de la littérature sur cette décomposition est grande et ne se prête que difficilement à une synthèse générale. Aussi avons-nous préféré donner un aperçu des principaux résultats avec les conditions annoncées par les auteurs.

Nous rappellerons d'abord les travaux effectués dès 1924 par CENTNERSZWER et ANDRUSSOW (14) (15) qui utilisent un carbonate vraisemblablement d'origine chimique (KOHLBAUM). Ces auteurs signalent la présence de 2,5 à 2,6 % d'humidité et font subir un traitement thermique préalable aux échantillons (décomposition partielle suivie d'une "reconstitution" du carbonate par séjour prolongé en atmosphère de gaz carbonique à 250°C) avant d'en étudier la dissociation. En atmosphère de gaz carbonique, avec une vitesse de chauffage de l'ordre de 0,1°.min^{-1}, ils observent le début de la décomposition à 357°C, à la pression atmosphérique. Des résultats qu'ils ont obtenus à des pressions partielles de gaz carbonique inférieures à la pression atmosphérique, ils déduisent la chaleur de dissociation du carbonate de cadmium. Celle-ci est trouvée égale à 43,6 kcal.mole^{-1} par application de l'équation de Van't Hoff mais les auteurs indiquent également la valeur de 23,275, calculée à partir de l'équation de Nernst :

$$\log p = \frac{Q'}{4{,}571\ T} + 1{,}75 \log T + 3{,}2 \qquad \text{écrite pour } p = 1 \text{ atm.}$$

Une étude est faite par GARN (16) en 1960 pour montrer l'importance de l'atmosphère au voisinage du produit en réaction. A l'aide d'un dispositif d'analyse thermogravimétrique à "atmosphère autogénérée" dans lequel le porte-échantillon est un cylindre, fermé ou non par un piston, l'auteur montre qu'en utilisant le cylindre ouvert à l'air, la décomposition du carbonate de cadmium commence lentement vers 220°C, s'accélère vers 350°C pour se terminer vers 420°C tandis que lorsque le piston est enfoncé dans le cylindre limitant ainsi le plus possible le volume de gaz autour du produit, la réaction commence approximativement à la même température que précédemment mais

s'accélère seulement vers 410°C ; elle est complète à 440°C environ.

En 1961, PAVLYUCHENKO et PRODAN (17) ont étudié la décomposition du carbonate de cadmium sous vide et en atmosphère de gaz carbonique jusqu'à 755 mm de mercure. Ils signalent dans leurs échantillons l'existence de molécules $Cd(OH)_2$ et H_2O qui réagissent avec le gaz carbonique lorsque sa pression est supérieure à 200 mm de mercure, en provoquant une légère augmentation de poids au début du chauffage. Ils trouvent pour l'énergie d'activation calculée à partir des expériences effectuées sous vide, 39 $kcal.mole^{-1}$ par une méthode gravimétrique et 45 $kcal.mole^{-1}$ par une méthode manométrique. A pression constante, dans l'intervalle 2.10^{-5} - 755 mm de mercure, cette valeur varie de 36 à 160 $kcal.mole^{-1}$.

BERG et KOVYRZINA (18), en 1963, remarquent que les différences souvent rencontrées entre températures et pressions de dissociation mesurées par une méthode statique ou par une méthode dynamique sont particulièrement importantes pour le carbonate de cadmium. A la pression atmosphérique, une différence de 90° existe entre les résultats annoncés par CENTNERSZWER (14) (en statique) et par BERG et RASSONSKAYA (19) (en dynamique). Une telle différence pourrait ne pas être due uniquement au choix des méthodes mais également à la nature de l'oxyde de cadmium formé pendant la réaction.

Ces auteurs étudient l'abaissement de la température de dissociation par addition au carbonate, de substances dont la structure cristalline est aussi voisine que possible de celle de l'oxyde. Leur choix se porte sur le chlorure de sodium, le chlorure d'argent et l'oxyde de cadmium

lui-même. Ils pensent favoriser ainsi l'apparition d'une forme stable d'oxyde tandis que la décomposition par chauffage continu de carbonate pur pourrait conduire à la formation d'un oxyde métastable dont la durée de vie serait plus grande que la durée totale de la dissociation.

L'abaissement de température, indépendant de la quantité de substance ajoutée, est le plus important avec l'addition d'oxyde sous sa forme stable, c'est-à-dire préparé par décomposition du carbonate contenant 2 à 3 % de chlorure de sodium puis calciné à 500-600°C. Dans ce cas, la température de décomposition est aussi basse que celle indiquée par CENTNERSZWER tandis que pour du carbonate pur fraîchement précipité, elle est en bon accord avec celle de BERG et RASSONSKAYA (435°C sous 750 mm de mercure).

De plus, le calcul de la chaleur de dissociation qui a été fait, à partir de l'équation de NERNST, pour le carbonate pur, après addition de NaCl et après addition de CdO, conduit respectivement aux valeurs de 43,96 ; 36,46 et 25,91 $kcal.mole^{-1}$. Les auteurs font d'abord remarquer que cette dernière valeur est la plus proche de celle calculée à partir des chaleurs de formation des constituants (25,61 $kcal.mole^{-1}$) et attribuent ensuite la différence entre les valeurs extrêmes (-18,05 kcal) à la chaleur de transition de la forme métastable de l'oxyde en sa forme stable. La variété stable qui se forme à la température d'équilibre la plus basse est également celle obtenue par les méthodes statiques.

Une détermination de l'énergie d'activation apparente de dissociation des carbonates de calcium, cadmium et zinc, au moyen de l'analyse thermogravimétrique dérivée (ATGD), a été publiée en 1968 par FOTIEV et MOCHALOV (20). Le calcul est fait en utilisant l'équation $V = B \exp(-E/RT)$ reliant la vitesse

de perte de poids, donnée par la courbe ATGD, à la température T. La pente de la droite Log V / $\frac{1}{T}$ permet de connaître l'énergie d'activation E. Pour la dissociation du carbonate de cadmium "chimiquement pur" ayant une surface spécifique de 1,5 x 10^{-3} cm^{-1}, avec des échantillons de 1g et une vitesse de chauffage de 10°.min^{-1}, les auteurs obtiennent de 22,4 à 22,9 kcal.$mole^{-1}$ et indiquent que cette valeur est assez proche de celle donnée pour la chaleur de dissociation par d'autres auteurs (21) 24,3 kcal.$mole^{-1}$ mais diffère d'autres valeurs d'énergie d'activation obtenues dans des conditions isothermes et qui sont comprises entre 36,6 et 39,5 kcal.$mole^{-1}$ (22) (23) (17). Dans le tableau de résultats de ces auteurs sont notées de plus les températures caractéristiques du pic d'ATGD : soit 316-320°C pour le début et 462-486°C pour le sommet.

En 1970, une autre étude de l'influence de la nature de l'atmosphère sur la vitesse de décomposition du carbonate de cadmium a été publiée par MURASIHI (24). Peu de renseignements sont donnés sur l'origine des échantillons pour lesquels l'auteur indique seulement avoir obtenu un diagramme de diffraction des rayons X conforme aux données A.S.T.M. et avoir mis en évidence, par absorption infra-rouge, l'existence de molécules H_2O et $Cd(OH)_2$. Sous vide, il observe la dissociation complète de l'échantillon à 300°C en deux heures environ. En atmosphère de gaz carbonique et à la pression atmosphérique, la dissociation est complète à 390°C en cinq heures tandis qu'à 380°C le coefficient de dissociation ne dépasse pas la valeur 0,68 en cinq heures également.

Récemment, la cinétique de la décomposition isotherme du carbonate de cadmium a été étudiée par MIKHAIL et ses collaborateurs (10) (25) en 1972-73. Le carbonate utilisé est un produit BDH(A.R). Des expériences faites à la pression atmosphérique, dans l'air et dans un domaine de température de 310 à 560°C, permettent aux auteurs de conclure que la décomposition du carbonate de cadmium obéit à la théorie de MAMPEL selon laquelle, les grains de l'échantillon étant supposés sphériques, la vitesse de propagation de l'interface est constante, c'est-à-dire que le rayon de la partie non encore décomposée diminue linéairement en fonction du temps (26). Par application de l'équation d'Arrhénius, la valeur de l'énergie d'activation de la réaction est 22,5 $kcal.mole^{-1}$. Les auteurs indiquent également que par ATD, avec une vitesse de chauffage de $10°.min^{-1}$, la température du sommet du pic endothermique est 470°C tandis que celle du début est 300°C environ.

Dans la deuxième partie de ce travail (27), sont étudiées les variations de l'aire de la surface spécifique et du rayon poreux des composés en fonction de la température. Pour ces auteurs, la nature non stoechiométrique de l'oxyde formé semble accélérer les mécanismes de frittage.

En dernier lieu, citons un travail effectué non plus sur des produits d'origine chimique mais sur des monocristaux artificiels préparés par recristallisation hydrothermale [IKORNIKOVA (28) en 1970]. En atmosphère de gaz carbonique, à la pression atmosphérique, la température du sommet du pic d'ATD est observée entre 480 et 498°C suivant la granulométrie des échantillons, sur des courbes enregistrées au cours d'un chauffage à $12°.min^{-1}$.

La chaleur de décomposition est mesurée par une méthode calorimétrique indirecte à partir de celle de la calcite prise pour référence et en comparant les aires des pics d'ATD obtenus dans des conditions expérimentales aussi identiques que possible pour les deux sels. Elle a ainsi été trouvée égale à 34,3 kcal.mole^{-1}. Ce résultat expérimental permet alors à l'auteur, en utilisant l'équation de CLAPEYRON, de calculer la température de décomposition en fonction de la pression de gaz carbonique. A 44 bar, il obtient ainsi 750°C pour la température du sommet du pic d'ATD.

CHAPITRE II

METHODES EXPERIMENTALES

ET

APPAREILLAGE

I - METHODES DE CARACTERISATION DES ECHANTILLONS.

Avant d'entreprendre, principalement par des méthodes thermiques, la détermination de l'équilibre $CdCO_3 \rightleftarrows CdO + CO_2$ en fonction de la pression de gaz carbonique, il nous a semblé nécessaire de connaître, par une étude préliminaire, l'influence de certains facteurs expérimentaux sur les résultats. De plus, l'étude thermique est complétée par une reconnaissance des échantillons initiaux de carbonate ainsi que des composés obtenus en cours ou en fin de réaction.

Cette première partie est consacrée à la description succinte des méthodes employées à cet effet.

1 - ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE.

Nous ne reviendrons pas sur le principe très connu de l'ATD. L'appareil utilisé pour ces essais préliminaires, existant au laboratoire, est à chauffage interne : le four, constitué par l'enroulement d'un ruban de kanthal sur un tube d'alumine frittée maintenu en place par du ciment réfractaire, est enfermé dans une enceinte étanche dont les parois sont refroidies par une circulation d'eau. La résistance de cet enroulement est de 10 ohms.

Ce dispositif permet de faire des mesures depuis le vide primaire jusqu'à une pression de 12 bar environ dans un domaine de température atteignant 1000°C. Les creusets, référence et échantillon, sont disposés symétri-

quement par rapport à l'axe du four, dans une zone de température uniforme (Figure 3). La vitesse de chauffage du four peut être ajustée à toute valeur comprise entre 0,1 et 3,5°.min^{-1} et programmée linéairement en fonction du temps. Des paliers de température sont également possibles.

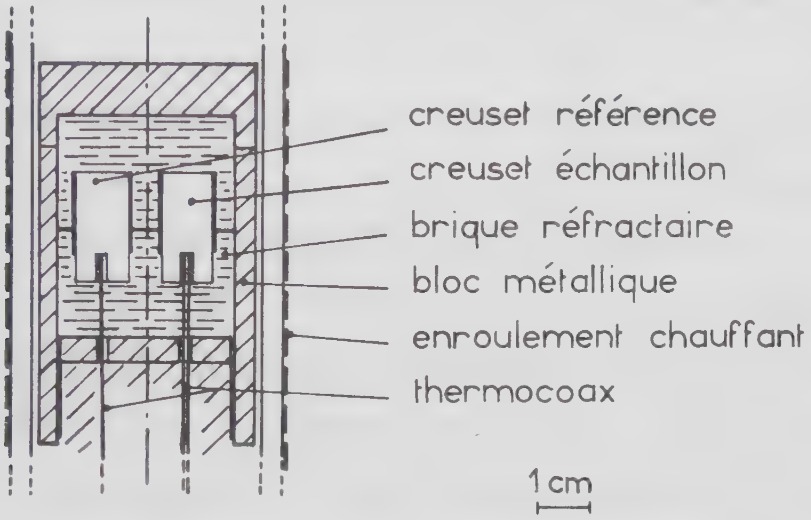


Fig. 3 - Schéma partiel du dispositif d'ATD.
(Partie centrale)

2 - ANALYSE MORPHOLOGIQUE.

Le but de l'étude morphologique est de déterminer la granulométrie de l'échantillon, de connaître la forme et plus généralement l'aspect superficiel des cristaux.

a) L'analyse granulométrique.

L'étude granulométrique a pour double objet la détermination de la taille des particules dont est constituée une substance et la séparation des particules en fonction de leur taille.

Pour calibrer les particules, une méthode consisterait à faire un tri directement à l'aide d'une loupe ou d'un microscope. Elle ne peut s'appliquer à des échantillons où les grains sont très nombreux. Nous avons préféré deux autres méthodes, le tamisage et la sédimentation, qui nous ont permis une séparation des particules de carbonate suffisamment précise pour notre travail.

Le tamisage

Comme nous avions de petites quantités de produit, nous avons réalisé des tamis cylindriques de 30 mm de diamètre avec des toiles métalliques à mailles carrées d'ouvertures respectives : 20 - 25 - 34 - 53 - 81 - 118 - 170 - 250 µm. Le tamisage est effectué à sec. Il faut noter que les particules n'ayant pas une forme géométrique régulière, cette méthode ne donne pas un classement absolument rigoureux ; c'est naturellement la plus petite dimension du grain qui permet son passage à travers un orifice donné. Les cristaux de carbonate soumis à ce traitement sont préalablement broyés manuellement ou dans un micro-broyeur à boulets.

La sédimentation

Le tamisage à sec n'est plus possible au-dessous de 20 µm. Une technique différente doit être utilisée. Nous avons choisi la sédimentation qui permet de connaître la dimension des particules et de les séparer à partir des différences de leurs vitesses de chute dans un milieu fluide moins dense qu'elles.

Cette méthode est fondée sur la loi de STOKES qui relie le diamètre d d'une particule à sa vitesse de chute v dans un fluide. Elle peut être

écrite sous la forme :

$$d = \sqrt{C_1 C_2} \cdot \sqrt{v}$$

dans laquelle C_1 et C_2 sont deux constantes (29): C_1, appelée constante de température, dépend de la viscosité du fluide et C_2, appelée constante de matière, est fonction des densités de la substance et du fluide.

Cette loi suppose que toutes les particules ont une égale densité et qu'elles sont sphériques, ce qui en fait est rare. Elle ne donne donc que des résultats approchés. Pour être plus rigoureux, on peut introduire la notion de diamètre équivalent. De plus, la vitesse des particules ne doit pas être trop importante, autrement dit, le diamètre des grains ne doit pas dépasser certaines dimensions : 50 µm est généralement la valeur maximale qui permet l'application de cette méthode.

Mode opératoire

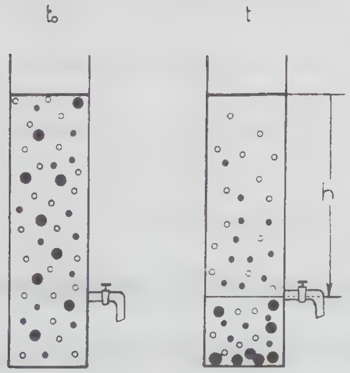


Fig. 4 - Principe de la sédimentation.

Les particules de carbonate de cadmium, prélablement tamisées à 20 ou 25 µm, sont mises en suspension dans de l'eau distillée par agitation prolongée.

La solution est ensuite transvasée dans un cylindre en verre de diamètre 60 mm, diamètre minimal nécessaire pour rendre négligeable les effets de parois, de hauteur 400 mm, possédant une évacuation latérale à 50 mm du fond du tube. (Figure 4).

En appliquant la formule de STOKES, on détermine le temps qu'il faut aux particules, d'un diamètre équivalent donné, pour effectuer une chute de hauteur h. Dans nos conditions expérimentales, les valeurs des constantes C_1 et C_2, calculées à partir des données de JOUENNE (29) sont :

$C_1 = 295$ à 22°C pour l'eau distillée

$C_2 = \frac{1}{D_s - D_f} = 0,25$ $\begin{cases} D_s \text{ (densité mesurée de } CdCO_3\text{)} = 5 \\ D_f \text{ (densité du fluide)} = 1 \end{cases}$

d'où $$t = C_1 C_2 \frac{h}{d^2}$$

Si l'on exprime le diamètre équivalent en microns et la hauteur de chute en centimètres, la valeur du temps en minutes est :

t = 26 min pour d = 10 µm et h = 35 cm.

26 minutes après avoir mis la solution dans le cylindre, on soutire le liquide par le robinet latéral. Toutes les particules encore contenues dans ce liquide ont alors un diamètre équivalent inférieur à 10 µm. Par décantation, on obtient leur dépôt qui est ensuite séché à l'étuve.

b) <u>L'observation au microscope.</u>

La taille moyenne des particules de carbonate de cadmium des différents échantillons étudiés en analyse thermique a été contrôlée selon sa valeur soit par microscopie optique soit par microscopie électronique. Nous avons également examiné, par ces méthodes, l'aspect morphologique des cristaux de carbonate avant leur chauffage et celui des composés en fin d'expériences.

Microscopie optique.

Le microscope utilisé est un appareil LEITZ, métallographique, modèle "Orthoplan Met" pour observation en lumière réfléchie et polarisée. Cet appareil, dont le grossissement maximal est 1000, est équipé d'un dispositif photographique.

Microscopie électronique par transmission.

Le microscope électronique du Laboratoire est l'appareil PHILIPS, modèle EM300.

Le but essentiel de notre observation étant la détermination de la granulométrie des poudres, l'échantillon préparé doit représenter statistiquement l'ensemble des particules, celles dont il est constitué étant suffisamment dispersées pour être examinées individuellement.

Une préparation adaptée aux échantillons pulvérulents a dû être réalisée pour permettre leur mise en place sur le porte-échantillon (grille en cuivre de 3 mm de diamètre). Les particules mises en suspension dans de l'alcool sont déposées sur un film de carbone très mince, transparent au faisceau d'électrons. Ce film est ensuite placé sur le porte-échantillon.

Avec ces deux techniques de microscopies optique et électronique, nous avons pu mesurer les dimensions des grains qui constituent tous nos échantillons, depuis quelques centaines d'angstroms jusqu'à plusieurs centaines de microns.

3 - ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE.

L'analyse radiocristallograhpique par diffraction des rayons X nous a permis de vérifier les structures du carbonate et de l'oxyde de cadmium ainsi que celle des composés obtenus en cours ou en fin d'analyse thermique. De plus, avec cette technique, nous avons pu suivre l'effet des traitements thermiques ou mécaniques sur les échantillons.

Nos produits étant pulvérulents ou composés de particules de dimensions inférieures à 250 µm, nous avons toujours utilisé la méthode des poudres par réflexion. Nous avons ainsi directement la position et la largeur des raies de diffraction. Le diffractomètre à compteur est le modèle Thêta 60 construit par la Société C.G.R. équipé d'un tube à anticathode en cuivre ; la longueur d'onde du faisceau incident $K\alpha_1$ est $\lambda = 1{,}5405$ Å. Les conditions habituelles d'utilisation sont les suivantes : Tension = 45 kV ; Intensité = 9 mA ; vitesse de balayage = 4 min.degré$^{-1}$.

II - METHODE D'ANALYSE DEBITMETRIQUE ET D'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE SIMULTANEES.

CARACTERISTIQUES GENERALES DE L'APPAREILLAGE.

1 - GENERALITES.

Pour l'étude des réactions mettant en jeu une phase gazeuse, il est souhaitable que soient connues, à chaque instant, à la fois la température de l'échantillon et sa composition.

L'association de plusieurs techniques simultanées est particulièrement intéressante par la complémentarité des informations recueillies à partir de paramètres différents sur un seul échantillon, donc dans les mêmes conditions expérimentales.

Parmi ces techniques, le couplage Analyse Thermogravimétrique (ATG) - Analyse Thermique Différentielle (ATD) constitue certainement l'une des plus répandues mais son application est généralement limitée aux pressions n'excédant que de très peu la pression atmosphérique, bien que quelques appareils d'ATG fonctionnant à des pressions plus élevées aient été construits en laboratoire (30) (31) (32).

Il existe également des ensembles associant plus de deux techniques. On peut citer celui décrit par HABERSBERGER et BALEK (33) associant l'analyse

thermique d'émanation (ATE), l'analyse thermique différentielle (ATD) et la détection de gaz émis (DGE). Des appareils basés sur ces méthodes sont actuellement commercialisés . Plusieurs sociétés proposent des ensembles permettant au moins cinq mesures simultanées sur un même échantillon, le plus souvent ATG, DTG, ATD, AGE et T. Ces appareils ne permettent généralement pas de travailler à des pressions supérieures à la pression atmosphérique.

Pour une étude sous pression, nous avons préféré à la mesure directe des variations de masse de l'échantillon, leur mesure indirecte à partir de la quantité de gaz dégagé ou absorbé pendant les réactions. Nous avons utilisé un débitmètre fabriqué par la société SETARAM qui permet de détecter et, dans certaines conditions, de mesurer des microdébits de gaz aussi bien à la pression atmosphérique qu'à des pressions plus élevées. Le modèle haute pression permet d'atteindre 150 bar. Nous avons associé cette mesure que nous appelons "analyse débitmétrique" à l'ATD classique. Au-delà de 150 bar, nous avons utilisé l'ATD seule et nous avons limité nos expériences aux pressions de l'ordre de 300 bar.

La mise au point de l'ensemble de l'installation a été faite en vue de l'étude de la décomposition thermique du carbonate de cadmium mais la méthode est plus générale et peut s'appliquer à toute réaction qui fait intervenir une phase gazeuse.

La description de cette nouvelle méthode et son application jusqu'à des pressions de 50 bar a fait l'objet d'une publication (34). Nous en rappellerons seulement le principe ainsi que les caractéristiques de l'installation. Nous développerons l'adaptation du dispositif aux pressions plus élevées et en particulier la détermination de la variation de sensibilité du débitmètre en fonction de la pression de gaz carbonique, préalable indispensable à une étude quantitative.

2 - PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DU DEBITMETRE.

C'est un débitmètre thermique. L'élément sensible est un ensemble de deux enroulements électriques résistants bobinés symétriquement sur un tube métallique de quelques millimètres de diamètre parcouru par le courant gazeux. Ces enroulements qui produisent un échauffement du tube et du gaz constituent deux des branches d'un pont de Wheatstone équilibré en l'absence de débit. La répartition de la température dans le tube maintenu horizontal est alors sensiblement parabolique. La figure 5 représente, en fonction de la position x du point de mesure, la différence entre la température dans le tube θ_x et la température ambiante θ_o, à la pression atmosphérique.

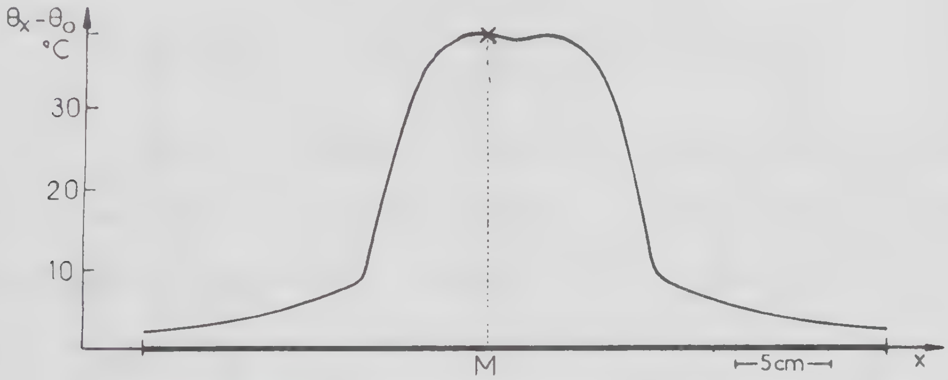


Fig. 5 - Répartition de la température dans le tube débitmétrique en l'absence de débit.

Lorsqu'il y a débit, cette courbe de température est déformée, avec refroidissement de la partie amont et réchauffement de la partie aval, ce qui se traduit par le déséquilibre du pont. La tension de déséquilibre est proportionnelle à la quantité de gaz qui a traversé le débitmètre et à sa chaleur massique. Le seuil de détection est de l'ordre du $cm^3.h^{-1}$.

L'inversion du sens de parcours du gaz dans le tube provoque seulement une inversion du signal électrique et rend ainsi possible l'étude de réactions qui s'accompagnent soit d'une absorption soit d'un dégagement d'une phase gazeuse ou des deux effets successivement, sans aucune intervention sur l'installation ni modification de l'étalonnage lorsque la pression reste constante.

3 - SCHEMA DE PRINCIPE DU DISPOSITIF.

La figure 6 donne le schéma de principe du dispositif qui nous a servi à mettre au point la méthode et à faire les mesures sur le carbonate de cadmium.

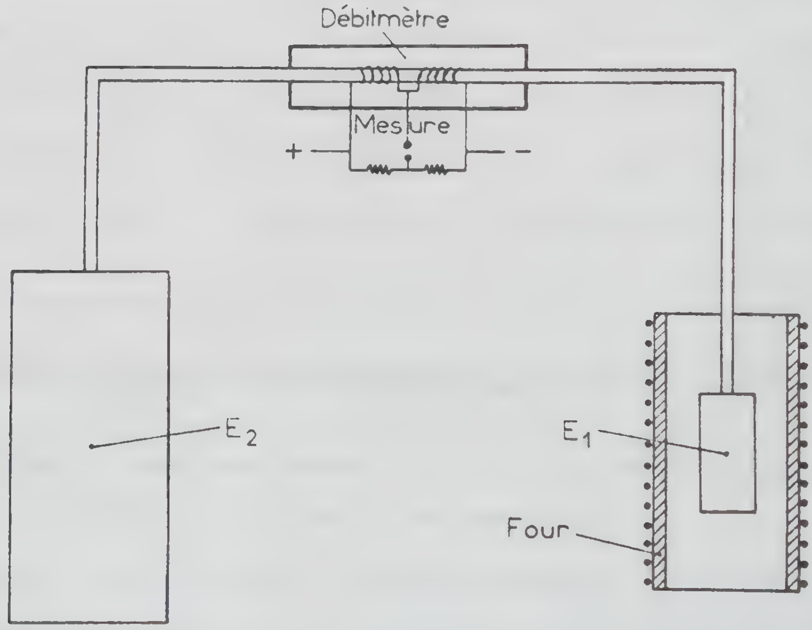


Fig. 6 - Schéma de principe

Il comprend essentiellement deux enceintes E_1 et E_2 reliées par l'intermédiaire du débitmètre. C'est dans cet ensemble que sera établie la pression de travail.

Puisqu'il n'était pas nécessaire pour notre étude d'atteindre des températures très élevées (au maximum 800°C), nous avons choisi un dispositif à chauffage externe : l'échantillon à étudier est enfermé dans la bombe de mesure E_1, elle-même placée dans un four. Ce mode de chauffage a l'avantage de procurer, quelle que soit la pression, une bonne uniformité de la température au niveau du creuset porte-échantillon. En effet, celle du four est encore améliorée par l'épaisseur des parois de la bombe. Un second avantage est la possibilité de réduire facilement, dans l'enceinte E_1, le volume laissé au gaz et ainsi d'éliminer les perturbations provoquées par les variations de température de ce gaz dont nous verrons l'importance au paragraphe suivant.

4 - ANALYSE DE LA METHODE.

Le principe général de la méthode consiste donc à effectuer simultanément, à une pression fixée et maintenue constante, une analyse thermique différentielle et une mesure du dégagement ou de l'absorption de gaz au cours de variations programmées de la température du four.

Sans reprendre les détails du calcul déjà publiés, nous rappelons que nous avons déterminé les caractéristiques des différentes parties de l'installation et en particulier les volumes V_1 et V_2 des enceintes E_1 et E_2 ainsi que la masse des échantillons de carbonate à décomposer en tenant compte des considérations suivantes :

- Les variations de pression au cours d'une expérience sont suffisamment faibles pour que l'on puisse admettre que la réaction a lieu à pression constante.

- La quasi totalité de la masse de gaz formé pendant la réaction traverse effectivement le débitmètre.

- Le signal correspondant au transfert du gaz formé pendant la réaction se différencie de celui résultant de la variation de la température de l'enceinte E_1.

On a montré que si l'on choisit V_2 grand devant V_1, l'augmentation relative de pression due à l'élévation de la température de E_1 de T_o à T est directement liée au rapport V_1/V_2 par la relation :

$$\frac{\Delta p}{p_o} \simeq \frac{V_1}{V_2} \left(1 - \frac{T_o}{T}\right)$$

p_o étant la pression initiale dans le dispositif.

La deuxième condition sera satisfaite également par le choix de V_2 grand devant V_1. Si $\mathcal{M}$ est la masse de gaz formé pendant la réaction, la masse qui traverse le débitmètre est $\mathcal{M}\left(1 - \frac{d}{d_o} \cdot \frac{V_1}{V_2}\right)$, d et d_o étant les densités respectives du gaz aux températures T et T_o des enceintes E_1 et E_2. Si V_2 est très supérieur à V_1, le terme $\frac{d}{d_o} \cdot \frac{V_1}{V_2}$ est négligeable devant 1 et l'on peut admettre que la totalité du gaz formé pendant la réaction traverse effectivement le débitmètre. L'élévation relative de pression causée par la formation de ce gaz sera :

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{\mathcal{M}}{m_2}$$

si m_2 est la masse de gaz contenue dans E_2 à la pression p.

Cette masse m_2 est d'autant plus importante que V_2 est grand et que la pression choisie pour l'expérience est élevée. La variation relative de pression due à la réaction est donc d'autant plus faible, pour un volume V_2 donné, que la pression est élevée.

D'autre part, la quantité de gaz transféré de E_1 vers E_2 par suite

de l'élévation de la température du four est fonction du volume V_1, de la pression de l'expérience et de la température. Elle est beaucoup plus faible dans le domaine de température où s'effectue la décomposition du carbonate qu'au début du chauffage.

Enfin, on peut remarquer que l'amplitude du signal correspondant au transfert du gaz formé pendant la réaction est liée, à chaque instant, à la vitesse de la réaction. La forme du pic enregistré est caractéristique de la cinétique globale de la réaction tandis que sa surface rend compte de la quantité totale de gaz qui a traversé le débitmètre.

5 - DONNEES NUMERIQUES RELATIVES AU DISPOSITIF EXPERIMENTAL CHOISI.

Pour l'application de cette méthode à l'étude du système $CdCO_3$ - CdO - CO_2, nous avons choisi pour les volumes V_1 et V_2 les valeurs respectives de 4 et 1000 cm^3.

En l'absence de réaction, l'augmentation relative de la pression $\frac{\Delta p}{p_o} = \frac{V_1}{V_2} (1 - \frac{T_o}{T})$ est d'environ 0,25 % lorsque la température s'élève de 20 à 500°C ; d'autre part, la proportion de gaz carbonique formé lors de la réaction et qui ne traverse pas le débitmètre représente moins de 0,4 % de la totalité de ce gaz.

Pour ce qui est du gaz transféré de E_1 vers E_2 résultant du seul chauffage de l'enceinte E_1, son débit dépend à la fois du volume libre dans V_1, de la pression, de la vitesse de chauffage et du domaine de température considéré.

Ainsi, à la pression atmosphérique, avec $V_1 = 4\ cm^3$ et jusqu'à des vitesses de chauffage de $5°.min^{-1}$, ce transfert reste pratiquement inférieur au seuil de détection du débitmètre dès que la température est supérieure à 100°C. Il en résulte un tracé sans dérive de la courbe débit/temps au-delà de cette température.

A pression plus élevée, ce débit n'est plus totalement négligeable. Surtout important au début du chauffage, il ralentit ensuite et tend à devenir sensiblement constant. Il constitue en fait "la ligne de base" du tracé. Celle-ci est suffisamment régulière aux températures correspondant à la décomposition du carbonate de cadmium, quelle que soit la pression, pour que la détermination de la surface du pic due à la réaction se fasse sans aucune ambiguité.

Enfin, la variation relative de pression due au gaz issu de la réaction est maximale à la pression atmosphérique. Pour une masse d'échantillon de 0,2 g, elle est de 3 % à la pression atmosphérique et de 0,04 % à 50 bar. Le seul effet de cette variation porte sur la mesure des températures caractéristiques de la réaction, à l'exception de celle du début. Dans le cas le plus défavorable, c'est-à-dire à la pression atmosphérique, il correspondrait à une augmentation de 0,5°C de la température finale de décomposition.

Nous avons généralement effectué des expériences satisfaisantes en utilisant des masses de carbonate comprises entre 0,1 et 0,5 g suivant la valeur de la pression et n'avons pas eu à tenir compte des effets des variations relatives de pression.

6 - L'ENSEMBLE EXPERIMENTAL.

Les figures 7 et 8 donnent le schéma de principe général de l'appareillage et une vue de l'installation utilisée pour les pressions inférieures à 55 bar.

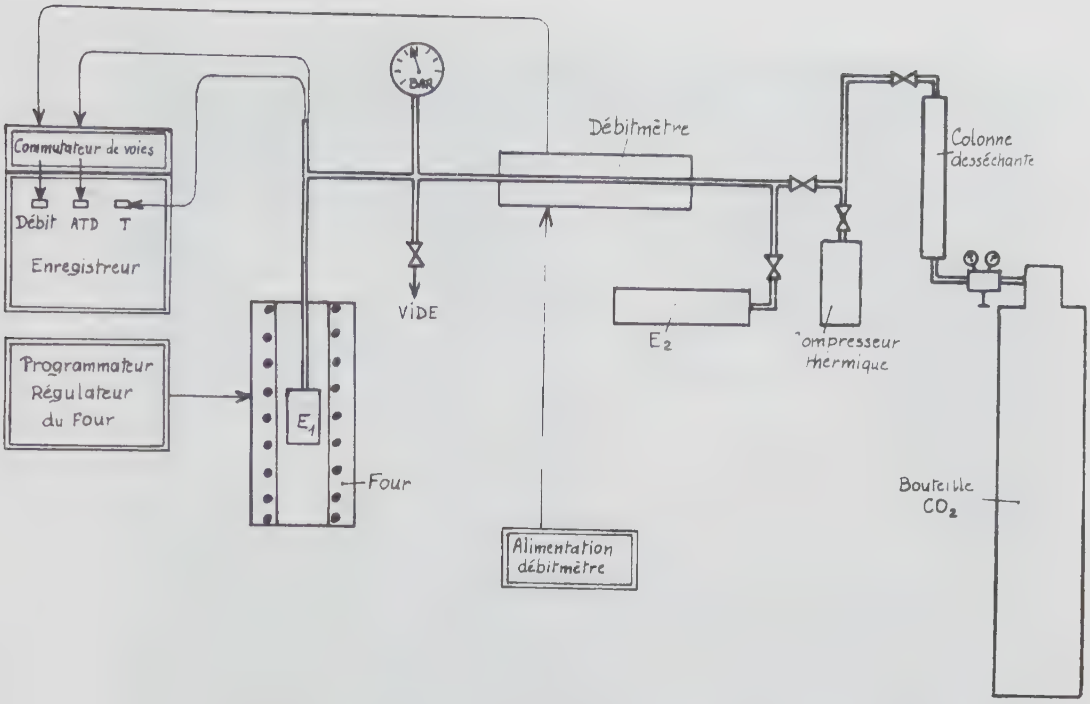


Fig. 7 - Schéma général de l'appareillage.

a) Description.

Les divers éléments qui composent l'ensemble expérimental sont essentiellement :

Le débitmètre.

Le modèle haute pression (modèle U 70) que nous possédons a un tube débitmétrique en acier inoxydable de 3 mm de diamètre intérieur. Une isolation thermique et mécanique entoure le tube et cet ensemble est enfermé dans un boîtier étanche qui se présente extérieurement sous forme d'un cylindre horizontal de 80 mm de diamètre et 300 mm de longueur, avec deux sorties axiales de 8 mm de diamètre extérieur qui prolongent le tube débitmétrique. L'appareil est relié électriquement à un coffret qui assure l'alimentation en courant continu stabilisé et le réglage du pont de mesure. Pour limiter au maximum l'influence

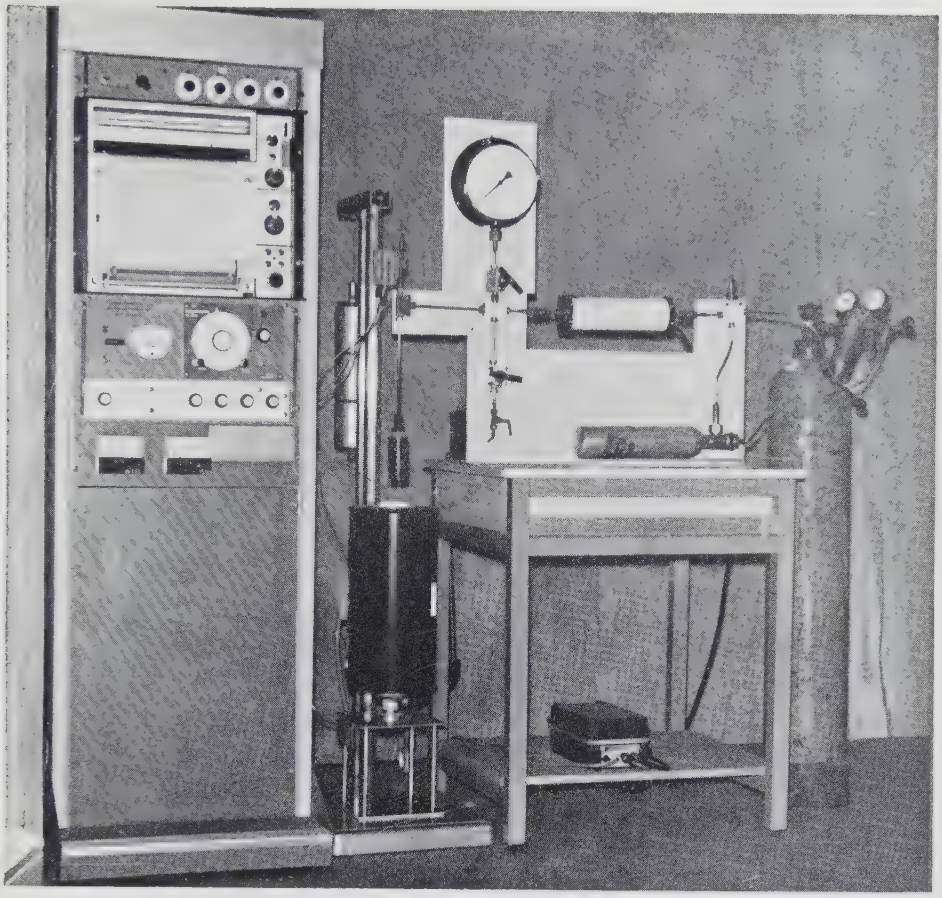


Fig. - 8 Vue de l'installation.

des fluctuations de la température extérieure, nous avons dû réaliser une protection thermique supplémentaire du débitmètre et de tous les tubes métalliques de connexion.

L'enceinte-laboratoire E_1.

L'enceinte E_1 est réalisée en alliage réfractaire PER 2U (Aubert et Duval) pouvant supporter simultanément une température de 800°C et une pression de 500 bar. Une représentation détaillée est donnée sur la figure 9.

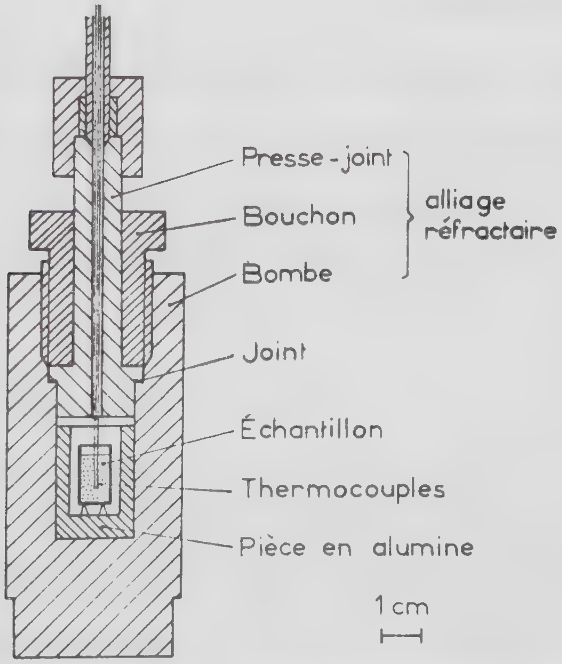


Fig. 9 - Schéma de l'enceinte-laboratoire E_1.

L'étanchéité est assurée par un joint en or, mince, qui est écrasé à la fermeture de la bombe.

Le volume maximal de cette enceinte avant la mise en place du creuset est d'environ 9 cm^3. Il est ensuite ajusté suivant l'échantillon en expérience

par des pièces en alumine qui permettent de réduire le volume libre laissé au gaz et de limiter ainsi, le plus possible, le débit "parasite" dû aux variations de température de ce gaz (comme il a été vu au paragraphe 4).

Le creuset porte-échantillon est également en alumine. Il est suspendu au presse-joint. Trois thermocouples (type thermocoax) pénètrent dans l'enceinte et permettent de mesurer la température de l'échantillon et d'en effectuer l'ATD en prenant pour référence la température de la paroi intérieure de E_1 en un point de l'axe de symétrie de celle-ci.

L'enceinte E_2.

C'est généralement une bouteille du commerce d'une capacité de 1000 cm^3 dont la pression limite d'utilisation est 147 bar. Aux pressions plus élevées, pour les expériences par ATD seule jusqu'à 300 bar, nous avons utilisé une enceinte de plus petit volume, supportant des pressions très supérieures à cette valeur.

Le four.

Le four qui équipe notre installation est un four tubulaire classique (diamètre intérieur 60 mm, longueur 450 mm) ADAMEL, type M5 HT, 1250°C. A l'intérieur, un aménagement additionnel est destiné à améliorer l'homogénéité de la température dans la zone où est située l'enceinte E_1.

La programmation de température.

La programmation et la régulation de la température du four sont assurées par un programmateur - régulateur à actions proportionnelle , dérivée et intégrale SETARAM PRT 3000. Avec cet appareil, un très grand choix de vitesses

de montée ou de descente en température est offert ainsi que la possibilité de régulations isothermes.

L'enregistrement.

L'enregistreur utilisé est un appareil SEFRAM, type GEPERAC, à deux voies : une voie potentiométrique et une voie galvanométrique avec un décalage vertical de 10 mm entre les tracés. La voie potentiométrique est affectée à l'enregistrement de la température. Sur la voie galvanométrique, un commutateur de voies avec atténuateurs séparés nous donne, par pointés successifs, la courbe d'analyse débitmétrique et celle d'ATD. Les trois paramètres, température - ATD - débit, sont donc enregistrés simultanément en fonction du temps.

Un thermostat PHILIPS (type Transostat) maintient constante à 50,00 ± 0,05°C la température des soudures froides de tous les thermocouples, de mesures et de programmation.

La pression de gaz carbonique.

Le gaz carbonique que nous employons est le gaz du commerce (qualité courante 9,9) en bouteille acier de 18 kg sous une pression de 56 bar à 20°C. Le gaz traverse une colonne desséchante permettant d'éliminer les traces de vapeur d'eau éventuelles.

Les pressions sont lues sur des manomètres BOURDON (type Vérification, de 180 mm de diamètre) dont la précision est, sur toute l'étendue de l'échelle, égale à ± 0,5 % de la graduation maximale. Différents manomètres sont utilisés afin d'obtenir les valeurs de la pression avec la précision optimale que permettent ces appareils.

b) Adaptation aux mesures sous pression de gaz carbonique.

Nos expériences étant effectuées en atmosphère de gaz carbonique pour lequel les coordonnées du point critique sont θ_c = 31,04°C et p_c = 72,85 atm (35a), l'emploi de ce gaz a nécessité quelques précautions particulières pour éviter sa liquéfaction.

Tant que la pression est inférieure à 55 bar, le dispositif expérimental peut rester à la température ambiante, protégé seulement des fluctuations de température. Pour l'utiliser à des pressions supérieures, nous avons thermostaté toutes les parties de l'installation contenant du gaz sous pression à une température que nous avons choisie supérieure de quelques degrés à la température critique du gaz carbonique. Elle reste ainsi maintenue la même pour toutes les expériences, quelle que soit la pression.

Pour obtenir des pressions supérieures à celles des bouteilles du commerce, nous avons réalisé un compresseur thermique qui est intercalé dans le dispositif.

7 - EXEMPLE D'EXPERIENCE.

L'échantillon de carbonate de cadmium est placé dans l'enceinte - laboratoire. Après vérification de l'étanchéité, on effectue d'abord une mise sous vide primaire afin d'éliminer l'air introduit pendant le montage puis on procède au remplissage en gaz carbonique jusqu'à la pression choisie pour l'expérience. Un temps de stabilisation, qui dépend principalement de la pression du gaz, est nécessaire au rééquilibrage thermique du débitmètre.

L'expérience proprement dite peut alors commencer. Tandis que la variation de la température imposée au four, linéaire en fonction du temps, est commandée par le programmateur, les trois courbes d'analyse sont enregistrées en fonction du temps. La figure 10 reproduit un thermogramme ainsi obtenu avec un échantillon de 380 mg de carbonate. L'expérience a été réalisée sous une pression de gaz carbonique de 50 bar et pour une vitesse de chauffage de $2°.min^{-1}$. La courbe (1) représente le débit, la courbe (2) est celle de l'ATD et la courbe (3) représente la température. cette dernière grandeur, mésurée par un thermocouple chromel - alumel, est enregistrée par tranches successives de 2,5 mV correspondant à une élongation de 25 cm sur le papier diagramme, ce qui entraîne une présentation discontinue du tracé. Pour en faciliter la lecture, sur la figure 10, nous avons reporté cette grandeur sur l'axe des temps.

La décomposition du carbonate est décelée sur les trois courbes qui correspondent, rappelons-le, à des paramètres différents. On peut vérifier sur la courbe (1) la remarque faite au paragraphe 5 : le transfert de gaz dû à l'élévation de la température de l'enceinte-laboratoire est sans inconvénient sur la délimitation de la surface du pic de décomposition bien que le débit correspondant à ce transfert soit assez important au début du chauffage.

L'expérience est généralement poursuivie selon un processus identique mais par températures décroissantes, pour l'étude de la réaction de recarbonatation.

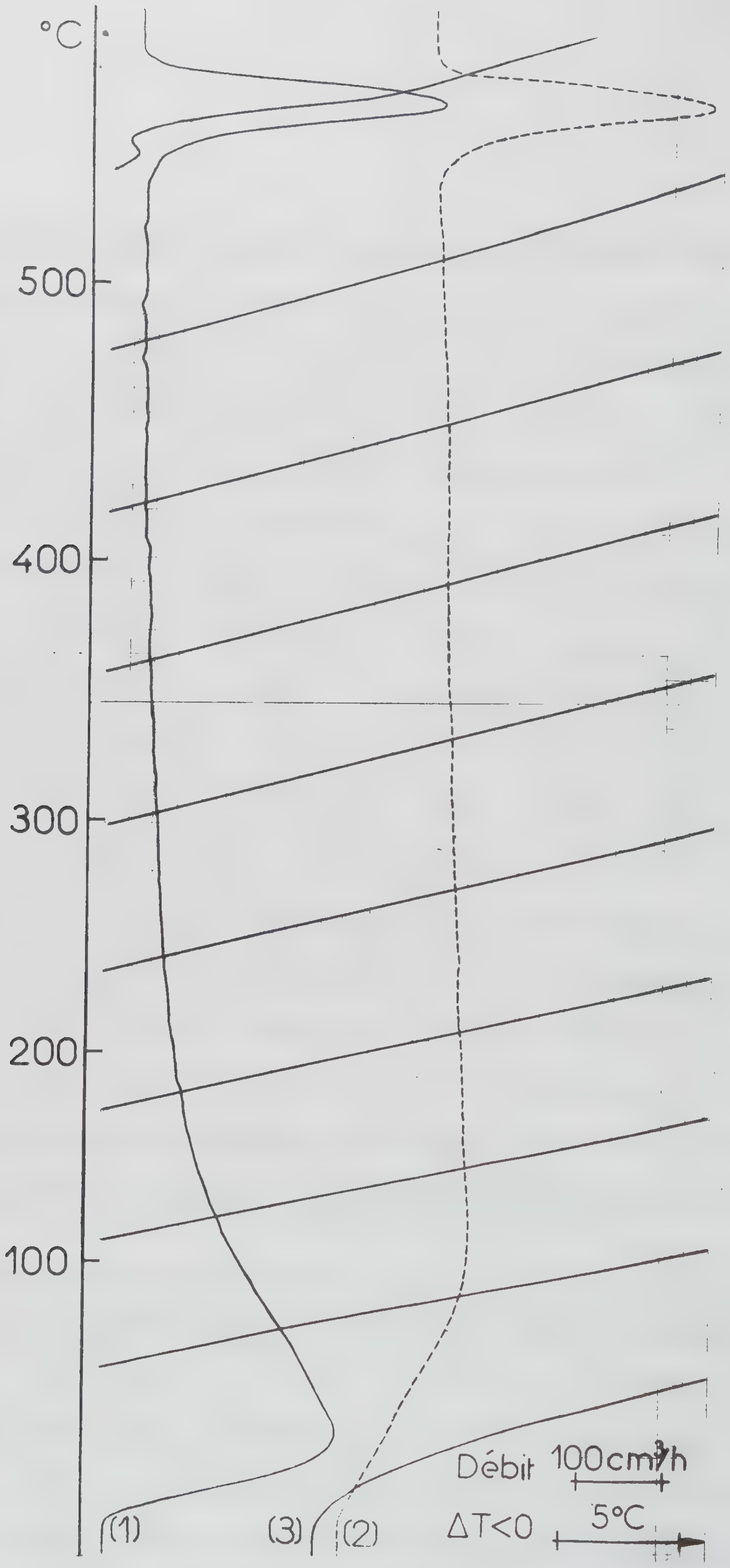


Fig. 10 - Diagramme d'analyse débitmétrique et d'ATD simultanées de $CdCO_3$; P_{CO_2} = 50 bar.

(1) Débit (2) ATD (3) Température

8 - ETALONNAGE DU DEBITMETRE.

L'intégrale du débit instantané de gaz carbonique, mesurée en planimétrant l'aire des pics d'analyse débitmétrique, donnera une valeur globale de la quantité de gaz mise en jeu au cours de la réaction si l'on connaît la sensibilité de l'appareil.

La décomposition de 0,1 g de carbonate de cadmium libérant environ 13 cm^3 de gaz carbonique, les débits que nous avons observés , compte-tenu des quantités de produit et des vitesses de chauffage utilisées, sont toujours restés inférieurs à 0,15 $l.h^{-1}$ (la valeur de tous les volumes étant rapportée à la pression d'une atmosphère) alors que la courbe d'étalonnage fournie par le constructeur est faite à la pression atmosphérique, pour des débits d'air jusqu'à 10 $l.h^{-1}$. Il nous a paru utile de déterminer la sensibilité de l'appareil pour des débits de gaz du même ordre de grandeur que ceux de nos expériences.

Les premières mesures d'étalonnage ont été effectuées, à la pression atmosphérique, pour des volumes inférieurs à 25 cm^3 et à titre de vérification pour plusieurs gaz. Nous avons ensuite déterminé les variations de la sensibilité, pour le seul gaz carbonique, en fonction de la pression de ce gaz.

Etalonnage à la pression atmosphérique.

Les résultats obtenus à la pression atmosphérique ont déjà été publiés (34). Nous rappelons seulement ici les principales valeurs numériques déterminées.

La mesure directe de l'aire s du pic correspondant au passage, à travers le débitmètre, d'un volume connu v de gaz permet de définir un coefficient d'étalonnage $k = s/v$ qui tient compte des conditions d'enregistrement des

diagrammes. Pour l'air, le gaz carbonique et l'argon, nous avons obtenu :

$k_{air} = 3,02 \pm 0,02\ cm^2.cm^{-3}$

$k_{CO_2} = 3,92 \pm 0,03\ cm^2.cm^{-3}$

$k_{argon} = 2,16 \pm 0,02\ cm^2.cm^{-3}$

Cette valeur de k est indépendante de la quantité de gaz qui traverse le débitmètre.

D'après le principe de fonctionnement de l'appareil, l'étalonnage direct n'est nécessaire que pour un seul gaz lorsque les chaleurs molaires sont connues. En effet, si k_1 et k_2 sont les coefficients d'étalonnage pour deux gaz dont les chaleurs molaires à pression constante sont respectivement C_{p_1} et C_{p_2}, il existe entre ces grandeurs la relation :

$$k_2 = k_1 \frac{Cp_1}{Cp_2}$$

Nous avons alors comparé, pour le gaz carbonique et l'argon, les coefficients indiqués ci-dessus à ceux que l'on obtiendrait par le calcul en prenant comme référence le coefficient mesuré pour l'air. Ainsi, pour l'argon, le coefficient d'étalonnage calculé est $k_{argon} = 2,15_8\ cm^2.cm^{-3}$, en prenant 20,83 et 29,15 $J.mole^{-1}.K^{-1}$ pour les chaleurs molaires respectives de ce gaz et de l'air (35b). Ce résultat est en très bon accord avec la valeur expérimentale. Dans le cas du gaz carbonique, on obtient par le calcul, $k_{CO_2} = 3,97\ cm^2.cm^{-3}$ en prenant pour la chaleur molaire 38,32 $J.mole^{-1}K^{-1}$ (35c) qui est la valeur moyenne entre 20 et 60°C, températures du gaz aux extrémités et au centre du tube débitmétrique. Cette valeur diffère de plus de 1 % de celle qui est obtenue par mesure directe.

Pour ce gaz, un autre mode d'étalonnage indirect est la mesure de l'aire du pic de décomposition d'un échantillon connu de carbonate de cadmium,

supposé suffisamment pur pour être pris comme référence. Nous obtenons alors $3,90 \pm 0,04\ cm^2.cm^{-3}$. Cette dernière valeur est plus proche de la valeur fournie par la mesure directe que de celle déduite de l'équation précédente. Il semble donc, dans le cas du gaz carbonique, qu'il soit préférable d'utiliser, pour les applications, la valeur de $3,92\ cm^2.cm^{-3}$ donnée par l'étalonnage expérimental direct.

Variation de la sensibilité en fonction de la pression de gaz carbonique.

Toujours d'après le principe du débitmètre, la tension de déséquilibre du pont de mesure est fonction de la puissance thermique prélevée par le gaz lorsqu'il traverse le tube. A chaque instant, le signal électrique (e) est donc proportionnel à la différence entre la température maximale (θ_M) et la température ambiante (θ_o), au débit massique du gaz (m) et à sa chaleur molaire (C_p).

Nous avons : $e = K'.(\theta_M - \theta_o).C_p.m = K.m$

K représentant la sensibilité du débitmètre pour un gaz donné.

Cette relation montre que la sensibilité est constante dans un certain domaine de pression si la chaleur molaire du gaz et la température dans le tube restent constantes. C'est le cas des gaz parfaits et approximativement de la plupart des gaz usuels. Mais dans nos conditions expérimentales - températures dans le tube débitmétrique comprises entre 40 et 80°C, pressions de 1 à 150 bar - le gaz carbonique est proche des conditions de liquéfaction et lorsque la pression varie, nous devons tenir compte, à la fois, des variations de la température dans le tube et des variations de la chaleur massique du gaz pour expliquer celles de la sensibilité.

Nous avons mesuré la température à l'intérieur du tube débitmétrique en un point M (voir Fig. 5, § 2) près du milieu du tube, en l'absence de débit. La courbe (a) de la figure 11 représente la différence entre cette température θ_M et la température ambiante θ_0 en fonction de la pression.

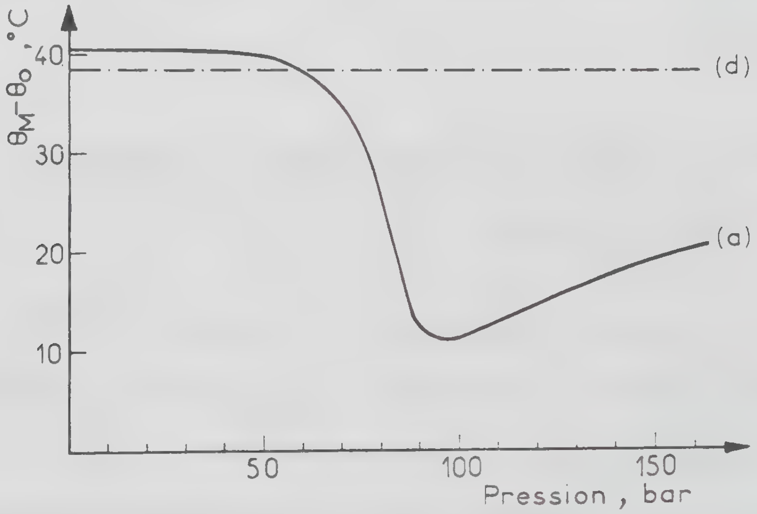


Fig. 11 - Variations de la température dans le débitmètre :

(a) - tube débitmétrique non modifié (diamètre int. 3 mm)

(d) - avec tube additionnel (diamètres : ext. 3 mm, int. 1 mm)

Dans le domaine de pression considéré, les variations de la chaleur massique du gaz carbonique sont très importantes par suite de la proximité du point critique. Nous donnons, sur la figure 12, les valeurs proposées par DIN (35c).

Nous avons déterminé expérimentalement l'évolution de la sensibilité en fonction de la pression du gaz carbonique en mesurant, à chaque pression, l'aire du pic produit par le passage à travers de débitmètre d'un volume connu de gaz. Ce gaz peut provenir, soit d'un dispositif annexe, piston mobile dans un cylindre, permettant de connaître le volume de gaz introduit, soit de la

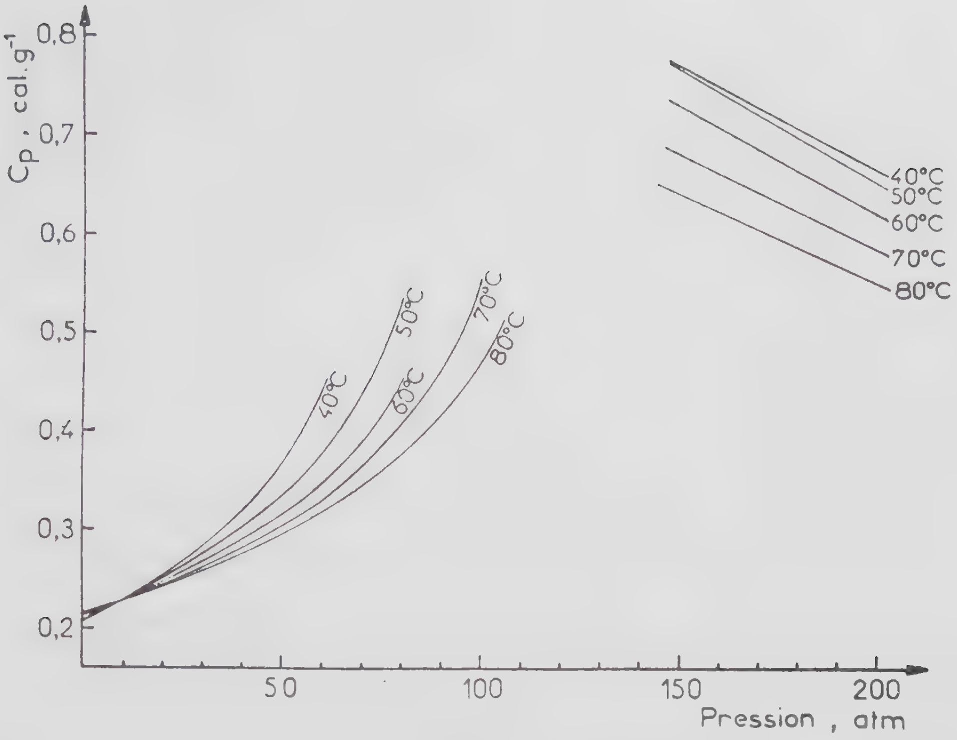


Fig. 12 - Isothermes (C_p,p) du CO_2.

décomposition d'une quantité connue de carbonate, le volume du gaz est alors déterminé en admettant que la décomposition est totale, quelle que soit la pression.

Les variations de la sensibilité sont représentées sur la figure 13 par la courbe (a).

On voit qu'à partir de 60 bar, la sensibilité diminue brutalement et qu'ensuite elle reste faible lorsque la pression augmente. La comparaison des deux courbes (a) des figures 11 et 13 montre le rôle prépondérant de la variation de la température à l'intérieur du tube.

Pour améliorer la sensibilité du débitmètre, nous avons donc cherché à atténuer cette chute de température aux pressions élevées.

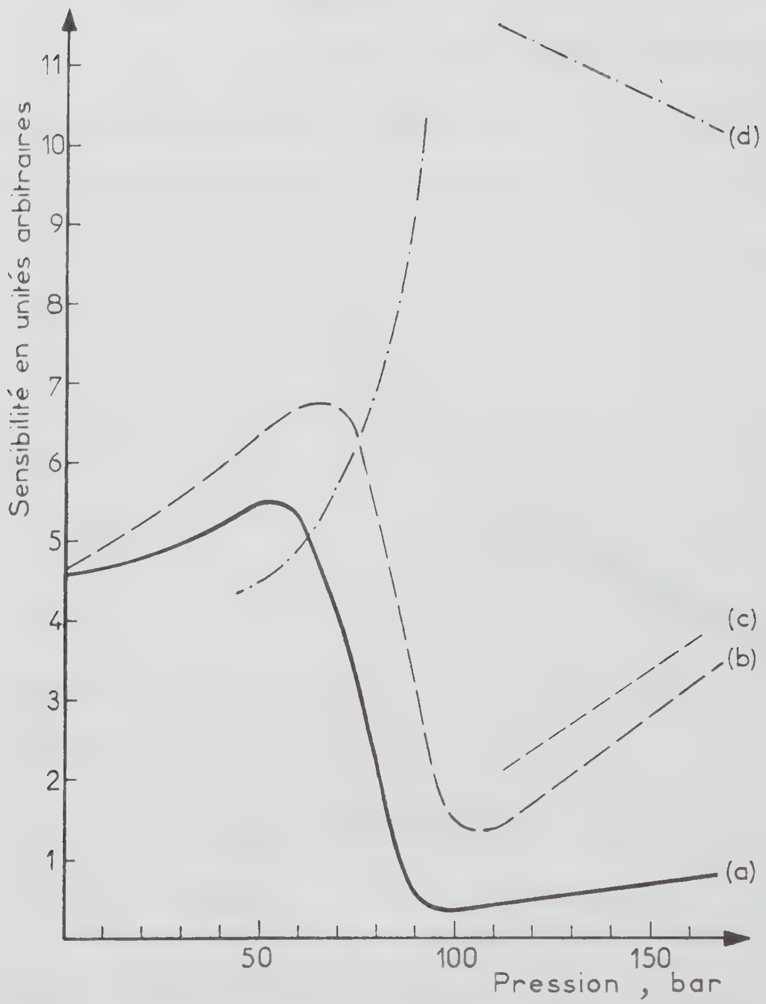


Fig. 13 - Sensibilité du débitmètre sous pression de CO_2 :

(a) - tube débitmétrique non modifié (diamètre int. 3 mm)

(b) - avec tube additionnel (diamètres : ext. 2 mm, int. 1 mm)

(c) - avec tige additionnelle (diamètre 2 mm)

(d) - avec tube additionnel (diamètres : ext. 3 mm, int. 1 mm)

Nous avons, pour cela,réduit les transferts thermiques en introduisant à l'intérieur du tube débitmétrique différents modèles de tubes ou de tiges. Les variations de la sensibilité, avec plusieurs de ces dispositifs, sont également représentées sur la figure 13 en (b), (c) et (d).

C'est avec le tube de 1 mm de diamètre intérieur que nous avons obtenu le meilleur résultat aux pressions élevées. La température dans le tube reste alors pratiquement constante jusqu'à 150 bar (courbe (d), figure 11) et les variations de la sensibilité du débitmètre sont principalement dues à celles de la chaleur massique du gaz carbonique comme l'indique l'analogie de forme des courbes figures 12 et 13 (d).

En résumé, ces résultats indiquent que le débitmètre non modifié est utilisable de façon très satisfaisante jusqu'à une pression de gaz carbonique de 60 bar. Au-dessus de 100 bar, l'adjonction à l'intérieur du débitmètre d'un tube auxiliaire qui ne laisse plus au gaz qu'un passage de 1 mm (au lieu de 3 mm initialement), améliore nettement la sensibilité. Enfin, entre 60 et 100 bar, dans tous les cas, il existe une zone de forte variation de la sensibilité. Aussi, dans ce domaine, les données quantitatives de débit sont moins précises.

9 - CONCLUSION.

La mise au point de la méthode d'analyse débitmétrique associée à l'analyse thermique différentielle qui vient d'être exposée dans cette partie a été réalisée en vue de l'étude qualitative et quantitative du système $CdCO_3$ - CdO - CO_2. Le tracé de la courbe de débit correspond à la vitesse de réaction en fonction du temps. La mesure de l'aire du pic de débit permet, après étalonnage, de connaître, pour chaque valeur de la pression de gaz carbonique, la quantité de gaz mise en jeu. La mesure de l'aire de la surface comprise, à chaque instant, entre la courbe et la ligne de base interpolée donne de plus le degré d'avancement de la réaction.

La comparaison des résultats fournis par les deux méthodes d'ATD et de mesure de débit peut également permettre une meilleure identification de réactions qui pourraient avoir lieu simultanément et dont l'une d'entre elles seulement s'accompagnerait de la formation d'une phase gazeuse.

Enfin, cette méthode sensible, caractérisée par la bonne définition des tracés, rend possible la détection d'effets très faibles tels que ceux dus, par exemple, à la présence d'impuretés dans les échantillons.

CHAPITRE III

ETUDE EXPERIMENTALE

DU SYSTEME

$CdCO_3$ - CdO - CO_2

I - DONNEES PRELIMINAIRES.

En avant-propos de l'étude de l'équilibre $CdCO_3 \rightleftarrows CdO + CO_2$ sous pression de gaz carbonique, nous allons exposer les résultats des premières mesures que nous avons réalisées par ATD, à des pressions peu élevées (< 10 bar), mettant en évidence l'influence des paramètres expérimentaux sur le comportement thermique d'échantillons de carbonate de cadmium dont nous précisons les caractéristiques.

1 - ECHANTILLONS.

a) Origine.

Dans ce travail préliminaire, nous avons examiné plusieurs échantillons de carbonate de cadmium de provenances différentes que l'on peut diviser en trois groupes :

Carbonate chimique de qualité courante :

Carlo Erba "RP"

Merck "Très pur"

Prolabo sans spécification.

Carbonate chimique de qualité "spectrographiquement pur" :

Johnson-Matthey "Specpure"

L'analyse de l'échantillon, fournie par le fabricant, donne comme seules impuretés décelées, les éléments suivants :

Eléments		ppm
Cuivre		8
Silicium		5
Sodium		3
Bore		1
Calcium		1
Fer		1
Bismuth Magnésium	chacun moins de	1

Carbonate recristallisé :

Ce sont des cristaux préparés au Laboratoire par une méthode hydrothermale, à partir de carbonate chimique et dont les impuretés n'ont pas été analysées.

Au cours du travail ultérieur, en particulier pour l'étude des mélanges de carbonate et d'oxyde, nous avons également utilisé de l'oxyde de cadmium, soit du commerce, soit préparé au Laboratoire. L'oxyde du commerce est le produit JOHNSON-MATTHEY de qualité "Specpure" dont les impuretés sont indiquées dans le tableau ci-dessous :

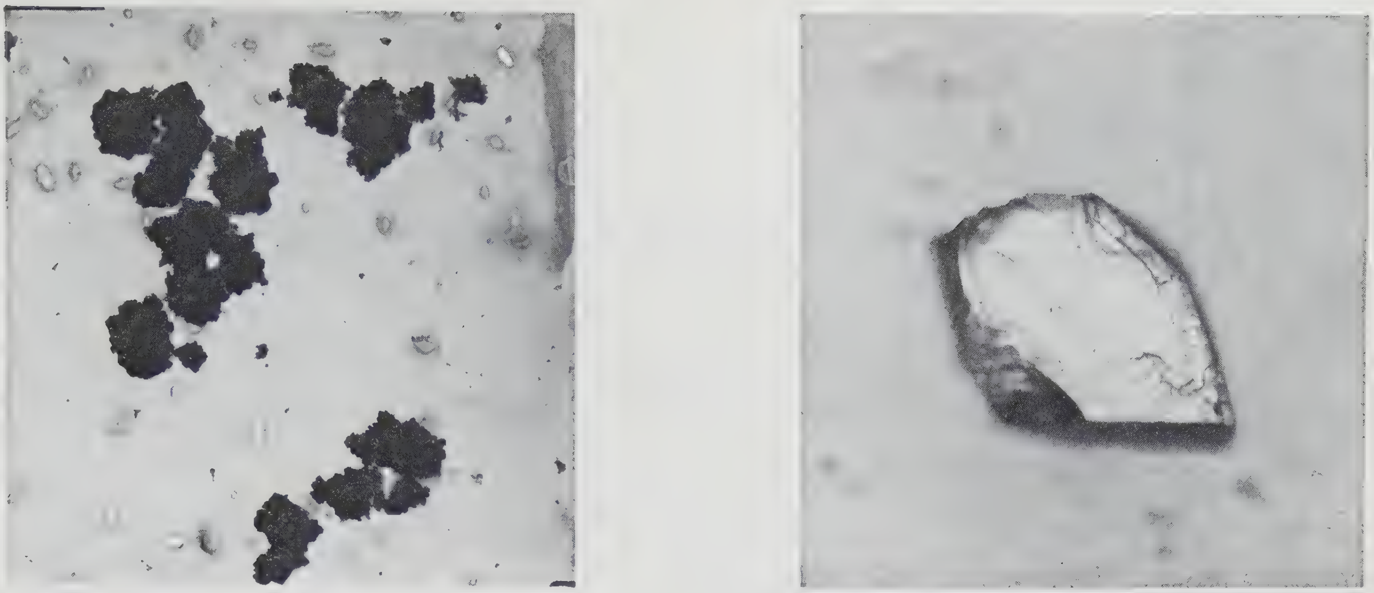
Eléments	ppm
Aluminium	5
Calcium	4
Silicium	1

Chrome
Cuivre
Magnésium
Sodium
Fer } chacun moins de 1

Dans d'autres cas, l'oxyde est préparé au Laboratoire par décomposition thermique de l'un ou l'autre des carbonates ci-dessus. Les conditions de préparation seront indiquées au moment de la description des expériences.

b) Morphologie.

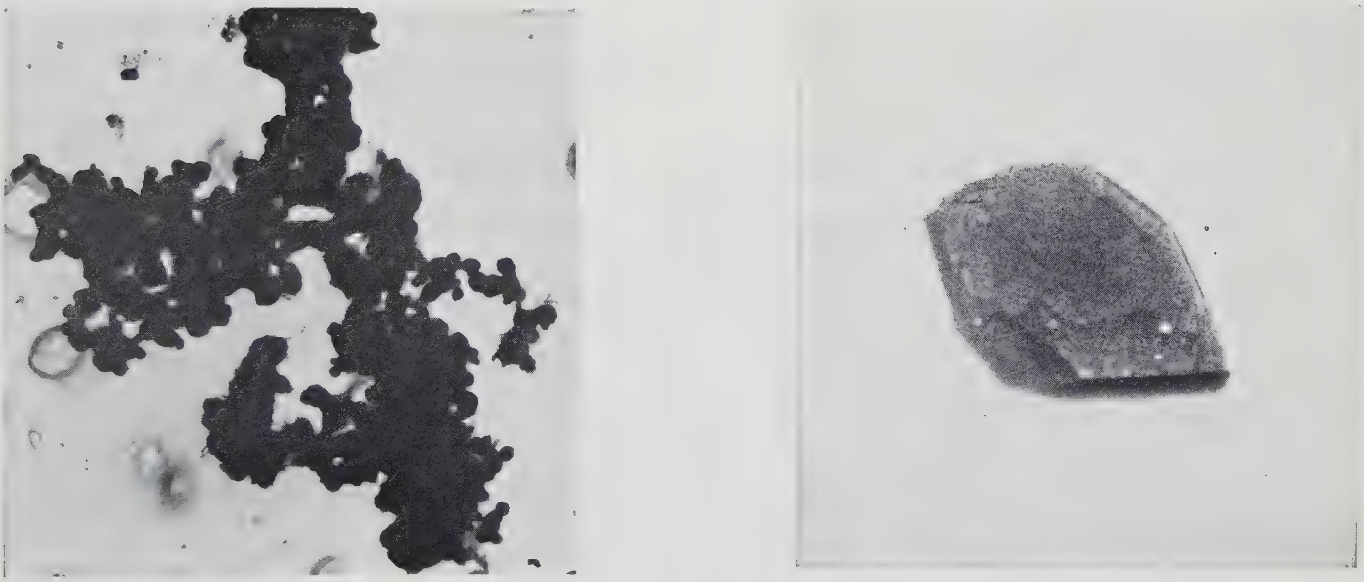
Nous ne possédons aucun renseignement sur le mode de préparation des produits du commerce. Les échantillons de carbonate sont tous des solides pulvérulents, de couleur blanche, composés de très petites particules. Au microscope électronique, l'observation et le diagramme de diffraction correspondant permettent d'identifier des grains polycristallins ; les dimensions moyennes de la plus grande partie d'entre eux sont de l'ordre du micron. Nous avons observé des grains plus petits, jusqu'à 1000 Å (Fig. 14 a). En ce qui concerne le carbonate recristallisé, les grains monocristallins qui le composent sont transparents et incolores (Fig. 14 b). Leurs dimensions moyennes étant de l'ordre de un à plusieurs millimètres, ils sont broyés soit par broyage manuel dans un mortier en agate, soit par broyage mécanique léger dans un broyeur à boulets en alumine frittée. Ce traitement sera appelé "normal" en opposition au traitement mécanique intense dont on étudiera les effets par la suite. Les expériences de décomposition thermique, à l'exception de celles relatives à l'étude granulométrique, sont effectuées sur des échantillons formés de toutes les particules,



1 µm (a) 100 µm (b)

Fig. 14 - Observation de grains de $CdCO_3$

a) chimique (par microscopie électronique).
b) recristallisé (par microscopie optique).



1 µm (a) 100 µm (b)

Fig. 15 - Observation de grains de CdO

a) chimique (par microscopie électronique).
b) recristallisé (par microscopie optique).

allant des plus petites dimensions jusqu'à une dimension maximale limitée, par tamisage, à 250 µm.

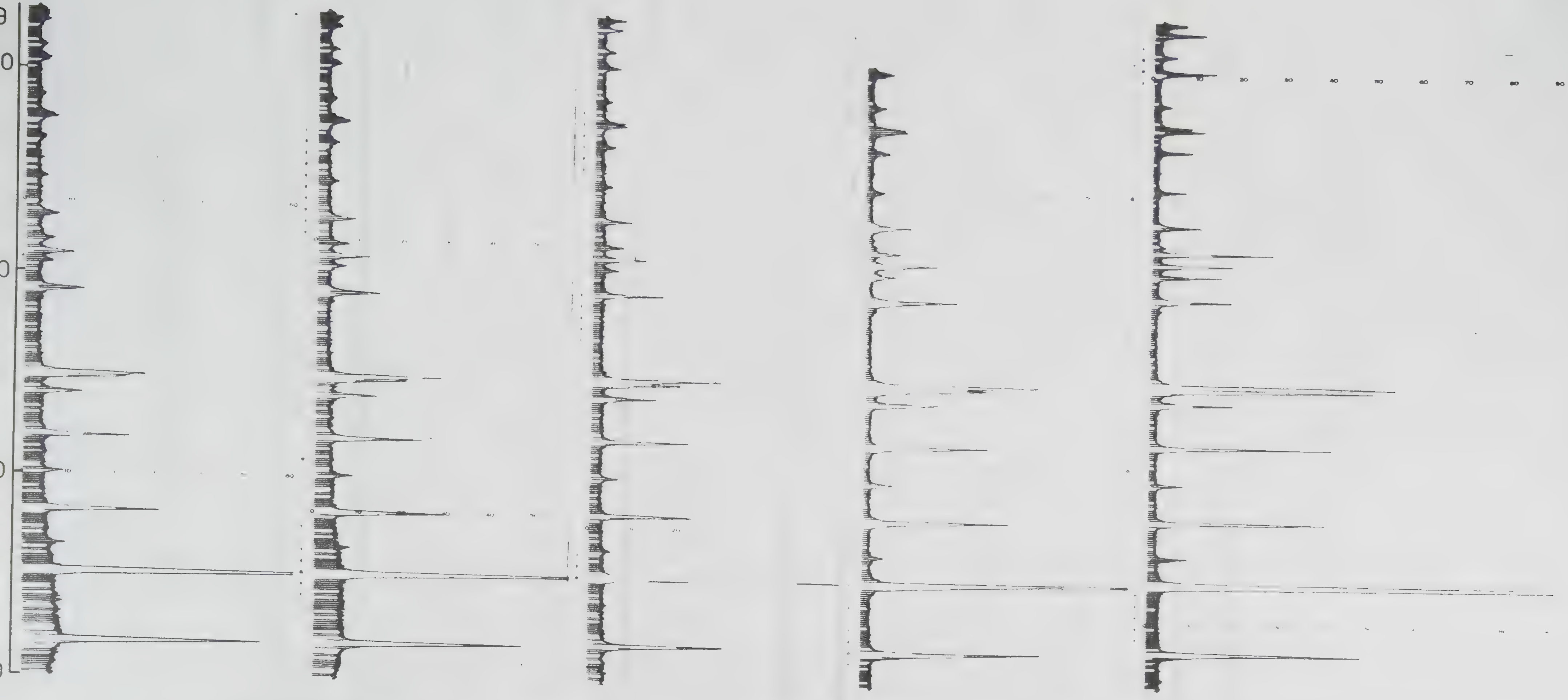
L'oxyde du commerce, comme celui obtenu par décomposition des carbonates chimiques, est composé de particules le plus souvent agglomérées mais toujours très petites, de l'ordre de 1000 Å (Fig. 15 a) tandis que l'oxyde provenant de la décomposition de carbonates recristallisés conserve la forme extérieure du cristal de carbonate dont il est issu mais paraît avoir une structure poreuse (Fig. 15 b et 14 b). L'oxyde du commerce est brun ; celui préparé au laboratoire peut avoir une couleur allant de l'ocre jaune au brun plus ou moins foncé suivant les conditions de préparation : nature de l'atmosphère et surtout température maximale atteinte pendant et après la décomposition du carbonate.

c) <u>Identification des produits</u>.

L'examen de ces différents produits par diffraction des rayons X nous a permis de retrouver les valeurs des distances interréticulaires données sur les fiches A.S.T.M., aussi bien pour les carbonates (11) que pour les oxydes (12).

Sur la figure 16, la reproduction des spectres X des échantillons de carbonate permet leur comparaison. Pour l'échantillon recristallisé, il apparaît une plus grande finesse des raies de diffraction, ce qui correspond en fait à une meilleure cristallinité du produit.

Le spectre X de l'oxyde JOHNSON-MATTHEY est représenté sur la figure 17.



CARLO ERBA MERCK PROLABO JOHNSON-MATTHEY Recristallisé

Fig. 16 - Comparaison des spectres de rayons X d'échantillons de $CdCO_3$.

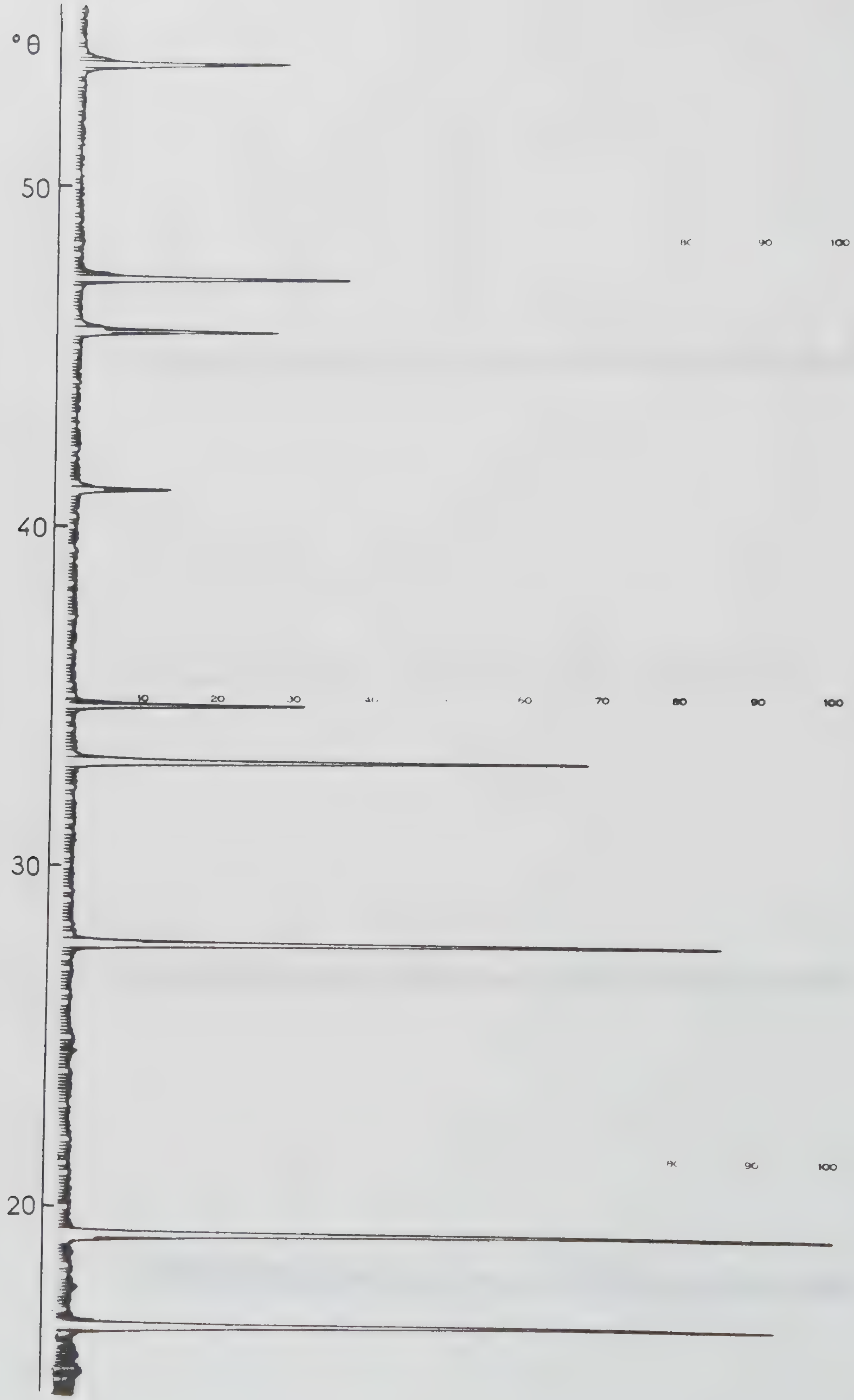


Fig. 17 - Spectre de rayons X de CdO.

d) Déshydratation du carbonate de cadmium.

De nombreux travaux antérieurs (cités dans le chapitre I) indiquent la présence fréquente de molécules d'eau associées à celles de carbonate. Après la reconnaissance des échantillons par microscopie et par rayons X, l'analyse suivante a consisté à rechercher l'existence éventuelle de telles molécules et si possible leur mode de liaison ainsi que leur influence prévisible sur le comportement thermique ultérieur du carbonate.

On peut admettre qu'un séchage à l'étuve sous vide à 80°C élimine la plus grande partie de l'eau superficielle tandis qu'un traitement à plus haute température est nécessaire pour déceler et éliminer, lorsqu'elles existent, les molécules contenant des ions OH.

Après un séjour à l'étuve, nous notons une diminution de masse de l'ordre de 1 à 2 ‰ par rapport à la masse initiale pour les carbonates aussi bien chimiques de qualité courante que recristallisés alors que pour le produit Specpure, elle atteint 20 %. Cette valeur a été obtenue à partir d'échantillons provenant de plusieurs envois et qui ont donné des résultats du même ordre de grandeur. Après le traitement, ce carbonate reste toujours très hygroscopique et doit être conservé en atmosphère sèche.

Les produits ainsi séchés sont ensuite chauffés, en atmosphère de gaz carbonique, à la pression atmosphérique, jusqu'à 340°C (température inférieure à la température de décomposition) et nous observons, après retour à la température ordinaire, une nouvelle diminution de leur masse. Notée en pourcentage par rapport à la masse initiale, elle est de l'ordre de :

CARLO ERBA	MERCK	PROLABO	JOHNSON-MATTHEY	recristallisé
1,8	1,2	0,7	0,4	0,1

La durée de stabilisation de la température à 340°C, comprise entre une et quarante heures, ne modifie pas ces ordres de grandeur. Simultanément, nous constatons que les produits JOHNSON-MATTHEY et recristallisé sont restés blancs tandis que les produits chimiques de qualité courante se sont teintés en ocre jaune plus ou moins foncé suivant l'importance de la perte de masse.

L'oxyde de cadmium, dont on peut supposer la formation après ce traitement, est effectivement décelé par diffraction des rayons X : les raies de diffraction les plus intenses de l'oxyde sont visibles, dans certains cas, sur les diagrammes X à côté de celles du carbonate.

De plus, en effectuant l'ATD de tous ces produits au cours du chauffage à 340°C, nous pouvons remarquer, avec les échantillons de qualité courante, un effet endothermique faible ét étalé en température entre 190 et 250°C environ et simultanément, des gouttelettes de liquide se condensent sur les parois froides, à la sortie du four. Nous les avons observées lorsque les expériences ont été effectuées dans un montage en verre pyrex. Le fait que la température de cette réaction soit comparable à celle indiquée par LOW et Coll. (8) dans l'étude de la décomposition de l'hydroxyde de cadmium, la mise en évidence de la formation du liquide ainsi que la présence d'oxyde de cadmium après chauffage à des températures inférieures à celle de la décomposition du carbonate permettent d'identifier la présence initiale d'hydroxyde de cadmium comme impuretés dans les produits du commerce de qualité courante. Par cette méthode,

il n'a pas été décelé d'hydroxyde dans les produits JOHNSON-MATTHEY et recristallisé. Rappelons que certains auteurs (2) annoncent la formation de composés basiques 10 $CdCO_3$, $Cd(OH)_2$ et 5 $CdCO_3$, $Cd(OH)_2$ au cours de la préparation du carbonate de cadmium par voie chimique, ce qui ne paraît pas incompatible avec ces observations.

2 - INFLUENCE DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX SUR LA DECOMPOSITION DU CARBONATE DE CADMIUM.

Cette étude, limitée à 10 bar, a été faite par ATD seulement, dans le dispositif décrit précédemment (Chapitre II, § I). Nous en rappelons seulement les principales conclusions puisqu'elle a déjà été publiée par ailleurs (36) de façon détaillée.

Nous avons envisagé successivement l'influence des paramètres suivants :

a) origine du carbonate

b) quantité de produit

c) vitesse de chauffage

d) nature et pression du gaz au voisinage de l'échantillon.

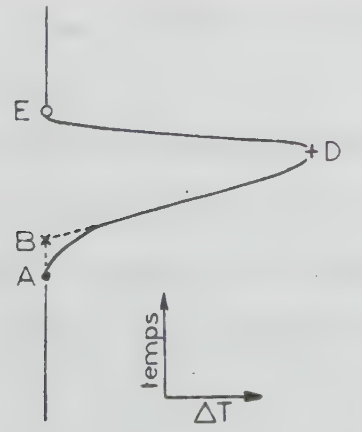


Fig. 18 - Points caractéristiques des pics de décomposition.

Pour chaque série d'expériences relative à l'étude de l'influence de l'un de ces paramètres, tous les autres sont maintenus constants.

Pour comparer entre eux les résultats correspondants à des conditions expérimentales différentes, nous caractérisons chaque décomposition par les températures des quatre points ABDE de la courbe différentielle (Fig. 18),

repères couramment utilisés en ATD et qui seront représentés respectivement sur les figures par les signes • x + o.

a) Influence de l'origine du carbonate.

Par ATD en atmosphère de gaz carbonique, à la pression atmosphérique, en utilisant une vitesse de chauffage de 0,4°.min^{-1}, nous avons noté les températures des points ABDE pour la décomposition des cinq échantillons de carbonate de cadmium préalablement séchés à l'étuve. Les résultats sont reportés sur la figure 19. On remarque une grande diversité non seulement des températures mais également des cinétiques de décomposition.

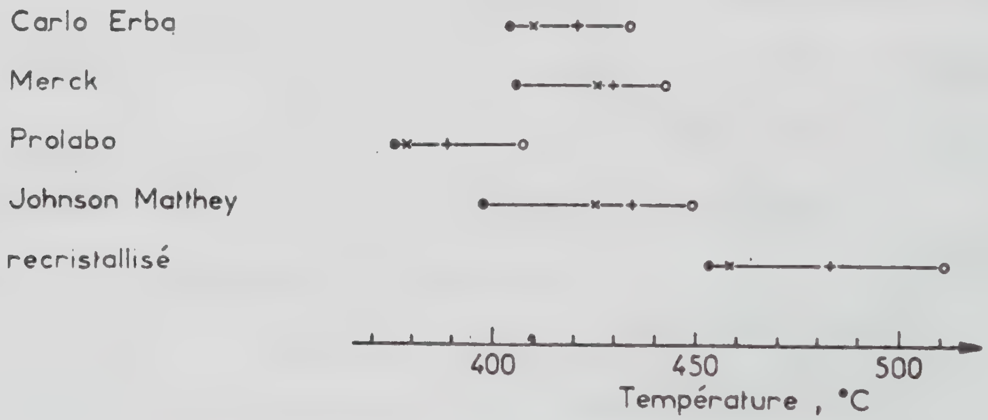


Fig. 19 - Températures caractéristiques de la décomposition de $CdCO_3$ pour différents échantillons.
(P_{CO_2} = p atm ; vitesse=0,4°.min^{-1} ; masse des échantillons=0,4 g)

Nous ne donnons qu'un seul exemple pour le carbonate recristallisé par voie hydrothermale mais nous devons signaler que des variations de quelques degrés peuvent exister entre des échantillons provenant de synthèses différentes. Cependant, pour ces carbonates, le début de la décomposition est observé à une

température nettement plus élevée que pour tous les carbonates d'origine chimique.

b) Influence de la quantité de produit.

Nous avons étudié, sur du carbonate CARLO ERBA, l'influence de la quantité de produit en faisant varier la masse des échantillons dans un rapport 10 (de 0,1 à 1 g). A la pression atmosphérique, en atmosphère de gaz carbonique et pour une même vitesse de chauffage, les températures des points caractéristiques A B D ne sont pas modifiées de façon notable. Seule, celle du point E varie, elle est d'autant plus élevée que la quantité de produit est plus grande.

Nous pourrons ainsi utiliser par la suite, des échantillons de 0,1 à 0,5 g sans crainte de différences appréciables dans les résultats, en particulier pour comparer les températures initiales des réactions.

c) Influence de la vitesse de chauffage.

Les points de la figure 20 ont toujours été obtenus avec des échantillons CARLO ERBA de 0,4 g, en atmosphère de gaz carbonique à la pression atmosphérique. Des indications tout à fait comparables ont été trouvées avec les autres carbonates.

Lorsque la décomposition s'effectue à vitesse très lente, l'effet thermique correspondant est très étalé dans le temps et à la limite difficilement détectable. Il s'ensuit une imprécision sur la lecture des températures d'où le tracé des courbes en traits discontinus pour les vitesses les plus faibles.

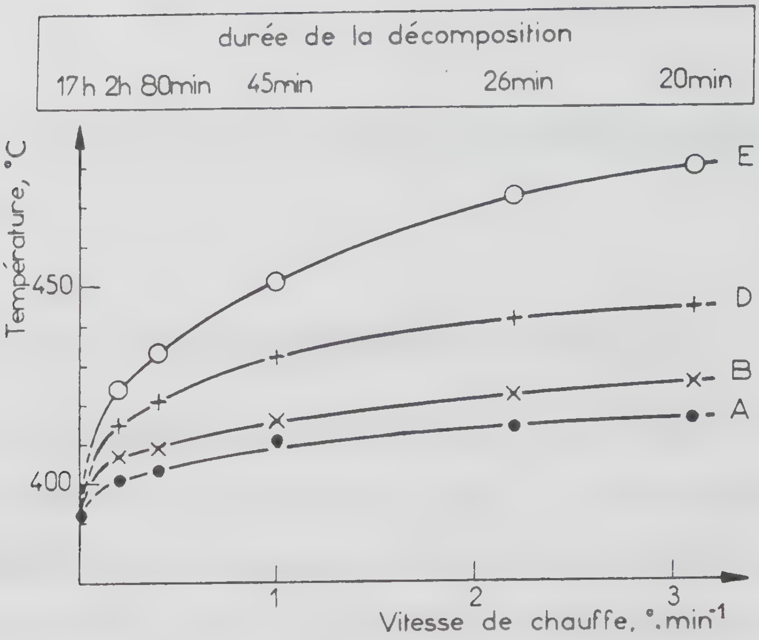


Fig. 20 - Influence de la vitesse de chauffage sur les températures caractéristiques de la décomposition de $CdCO_3$. Echantillons CARLO ERBA de masse 0,4 g ; p_{CO_2} = p atm.

Par ailleurs, on remarque qu'aux vitesses supérieures à $1°.min^{-1}$, la température du début de la réaction est peu influencée par les variations de la vitesse de chauffage tandis que l'étalement en température s'accroît lorsque la vitesse augmente.

Nous avons également inscrit sur cette figure, la durée de la décomposition mesurée entre les instants correspondant aux points A et E. On constate que cette durée augmente considérablement lorsque la vitesse décroît, ce qui est à l'origine du manque de précision de l'ATD aux vitesses trop faibles.

Ces résultats, bien que classiques, nous ont cependant permis de faire un choix mieux adapté aux réactions que nous voulions étudier.

d) Influence de la nature et de la pression du gaz.

La figure 21 représente, pour un même échantillon de carbonate et une même vitesse de chauffage, les températures de décomposition, en atmosphère

de gaz carbonique et en atmosphère d'argon, en fonction de la pression de ces gaz.

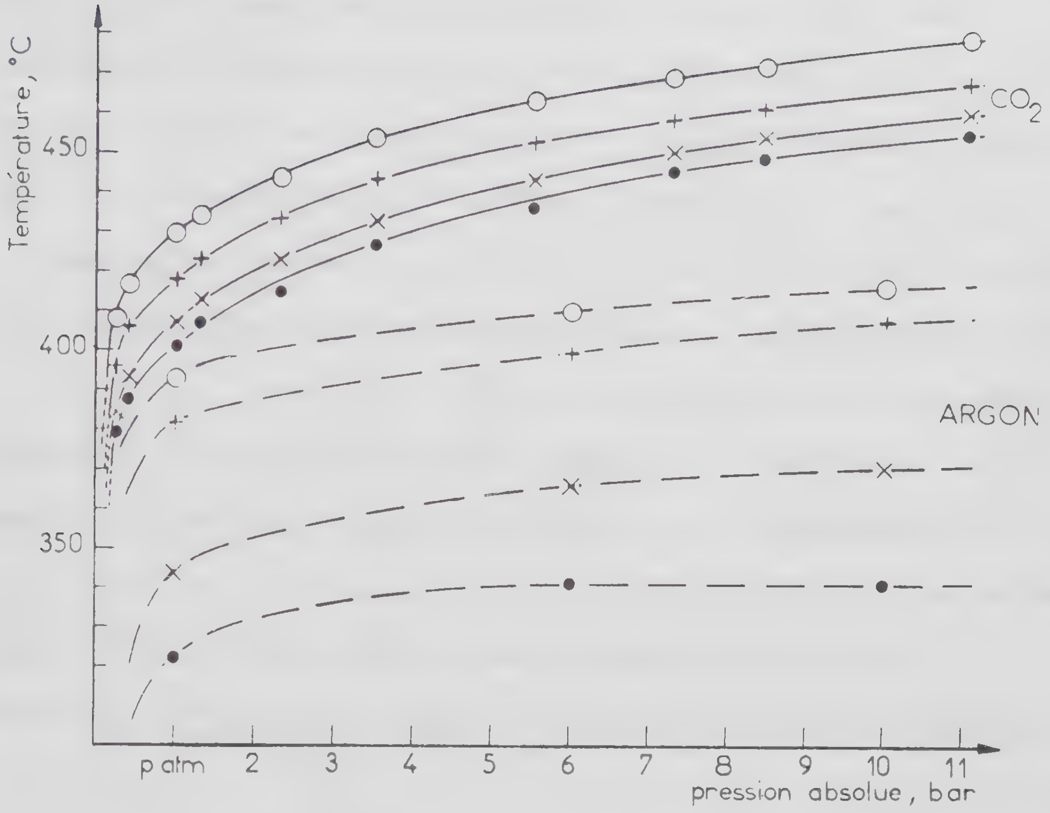


Fig. 21 - Influence de la pression sur les températures caractéristiques de la décomposition de $CdCO_3$, en atmosphère de CO_2 et en atmosphère d'argon. Echantillon CARLO ERBA de masse 0,4 g ; vitesse de chauffage = 0,4°.min^{-1}.

A la pression atmosphérique, on peut noter d'une part, une différence de température initiale de décomposition égale à 80°C environ suivant le gaz utilisé ; d'autre part, une cinétique de réaction beaucoup plus lente en atmosphère d'argon.

On remarque que les différences subsistent en fonction de la pression. En atmosphère d'argon, la température initiale de décomposition augmente avec la pression jusqu'à 5 bar environ ; au-delà, cette température reste pratiquement constante tandis que celles correspondant aux autres points caractéristiques continuent de croître légèrement avec la pression. On peut penser

que ce phénomène est dû à une saturation, apparaissant vers 5 bar, des interactions superficielles argon - carbonate à la température qui est celle du début de la décomposition. Lorsque la réaction est commencée, l'élévation de la température des autres points caractéristiques est consécutive à la présence de gaz carbonique formé qui introduit, au voisinage de l'échantillon, une pression partielle de ce gaz. Ce déplacement est d'autant plus important que la pression exercée par l'argon est plus forte car elle limite vraisemblablement la diffusion du gaz carbonique, ce qui augmente la pression partielle de ce gaz en particulier près de la surface réactionnelle.

Cette étude est seulement indicative et montre le rôle que joue la nature de l'atmosphère gazeuse autour de l'échantillon. Nous ne l'avons pas prolongée au-delà de 10 bar.

Ces résultats peuvent être rapprochés de ceux de GARN (16) obtenus par analyse thermogravimétrique sous "atmosphère autogénérée" et indiqués au § 5, chapitre I.

II - ETUDE DE L'EQUILIBRE $CdCO_3 \rightleftarrows CdO + CO_2$ JUSQU'A DES PRESSIONS DE GAZ CARBONIQUE DE 300 BAR.

1 - CONDITIONS D'EXPERIENCES.

Pour la détermination de l'équilibre $CdCO_3 \rightleftarrows CdO + CO_2$ en fonction de la pression de gaz carbonique et en tenant compte des résultats préliminaires, nous avons utilisé parallèlement le carbonate recristallisé (< 250 µm par broyage "normal") et le carbonate chimique JOHNSON-MATTHEY, choisis comme représentatifs de deux comportements-type de ce sel. Ce sont par ailleurs les échantillons dans lesquels nous n'avons pas décelé la présence d'hydroxyde.

Les mesures sont faites par analyse débitmétrique et analyse thermique différentielle simultanées dans le dispositif décrit dans la deuxième partie du chapitre II.

Lorsque les deux diagrammes sont à notre disposition et après avoir vérifié la similitude des tracés et des températures caractéristiques sur l'une et l'autre courbes, nous avons principalement porté notre attention sur l'enregistrement des débits gazeux qui rend le mieux compte des cinétiques de réaction et qui permet d'obtenir des résultats quantitatifs.

La figure 22 reproduit, pour chacune des deux variétés, l'enregistrement partiel de courbes de débit en fonction du temps. Les expériences ont été réalisées sous une pression de gaz carbonique de 50 bar, pour un chauffage à $2°.min^{-1}$. On peut remarquer de nouveau les différences entre les températures des deux décompositions et entre leurs cinétiques respectives.

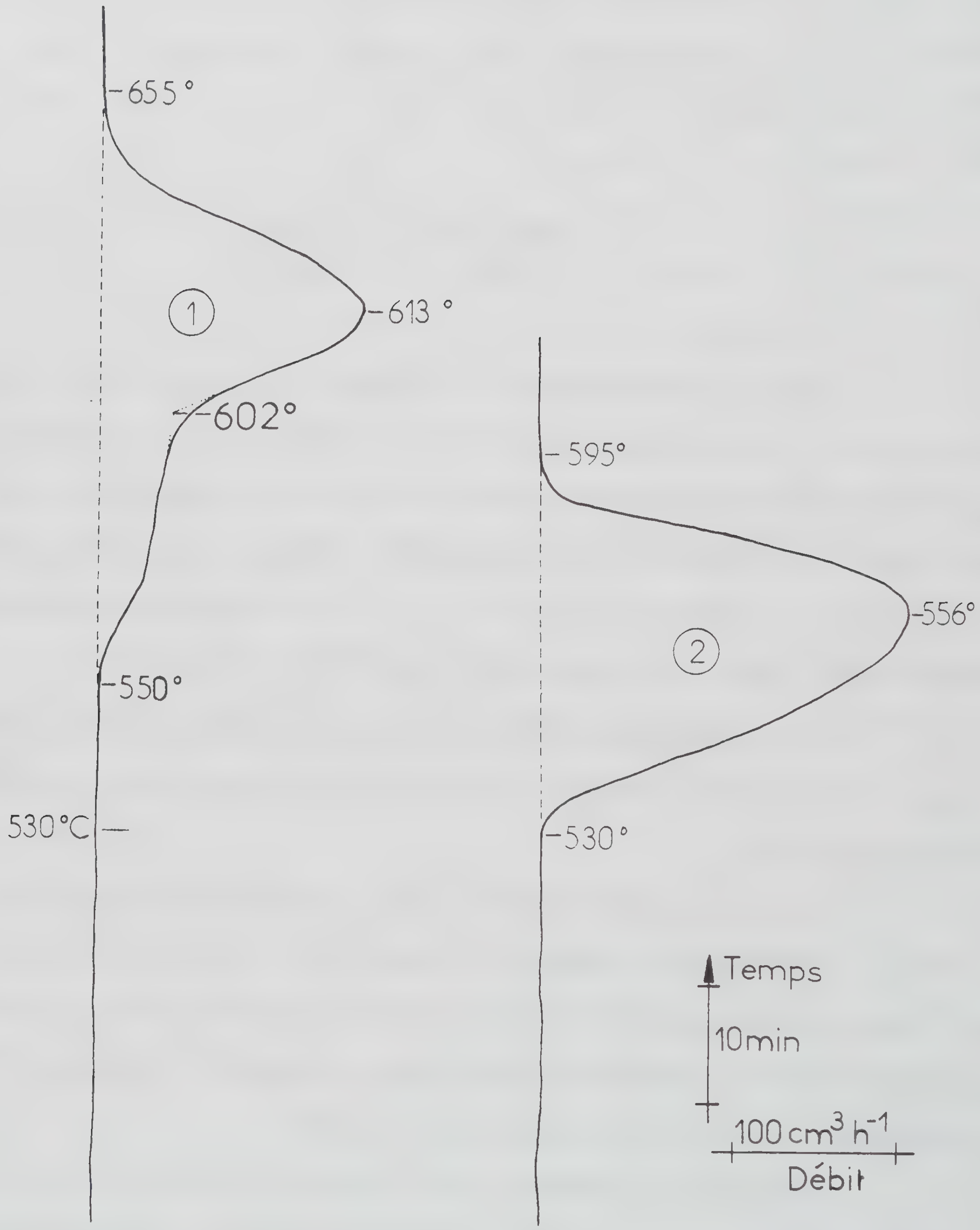


Fig. 22 - Enregistrements-type d'analyse débitmétrique
(1) $CdCO_3$ recristallisé - (2) $CdCO_3$ chimique

Nous caractérisons chaque décomposition par les températures du début, du sommet et de la fin du pic. Dans la présentation des résultats, ces points seront notés, comme précédemment, par les signes • + o. Nous désignerons par (1) la variété recristallisée et par (2) la variété chimique JOHNSON-MATTHEY.

2 - REACTION $CdCO_3 \rightleftharpoons CdO + CO_2$.

a) Réaction de décarbonatation.

Nous avons étudié la décomposition thermique des deux variétés de carbonate sous pression de gaz carbonique jusqu'à 300 bar au cours d'un chauffage du four à la vitesse de $2°.min^{-1}$. Par suite de la limite d'utilisation du débitmètre à 150 bar, l'ATD est effectuée seule avec le même dispositif, le débitmètre étant retiré de l'installation, pour les pressions comprises entre 150 et 300 bar.

Pour chacune des deux variétés, les figures 23 et 24 représentent, dans le système de coordonnées Pression/Température, la zone dans laquelle la réaction est observée. A toutes les pressions, on retrouve les différences signalées à 50 bar entre les deux carbonates.

La reproductibilité des températures mesurées dans les mêmes conditions expérimentales est de ± 1°C dans tout l'intervalle de pression, à l'exception de celles mesurées à la pression atmosphérique pour lesquelles l'incertitude peut atteindre plusieurs degrés pour le produit recristallisé et parfois près de 10°C pour le carbonate chimique. Ces variations doivent être attribuées à la réaction plutôt qu'au dispositif de mesure des températures. On peut remarquer, tout d'abord, qu'au voisinage de la pression atmosphérique, une variation

de pression d'un dixième de bar entraîne une variation de température d'au moins 2°C mais il semble surtout que l'influence des impuretés résiduelles des échantillons soit beaucoup plus grande à cette pression qu'aux pressions plus élevées. En effet, nous observons souvent, avec le produit chimique, un très faible débit de gaz, inférieur à 1 % du débit **total**, qui précède la décomposition proprement dite sur un intervalle d'une trentaine de degrés, ce qui entraîne une difficulté supplémentaire pour repérer le début réel de la décomposition. Cette difficulté disparaît très rapidement lorsque la pression de gaz carbonique augmente.

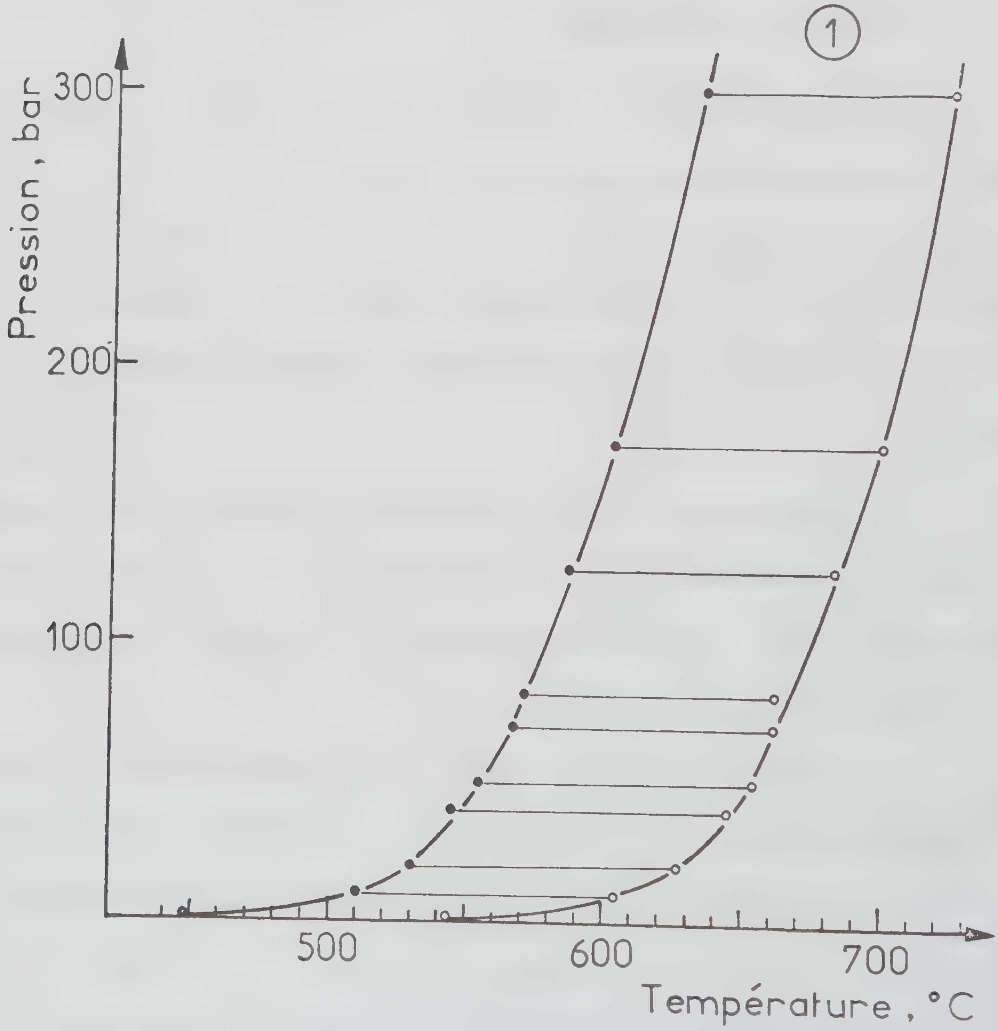


Fig. 23 - Décarbonatation de $CdCO_3$ recristallisé.
(vitesse de chauffage = $2°.min^{-1}$)

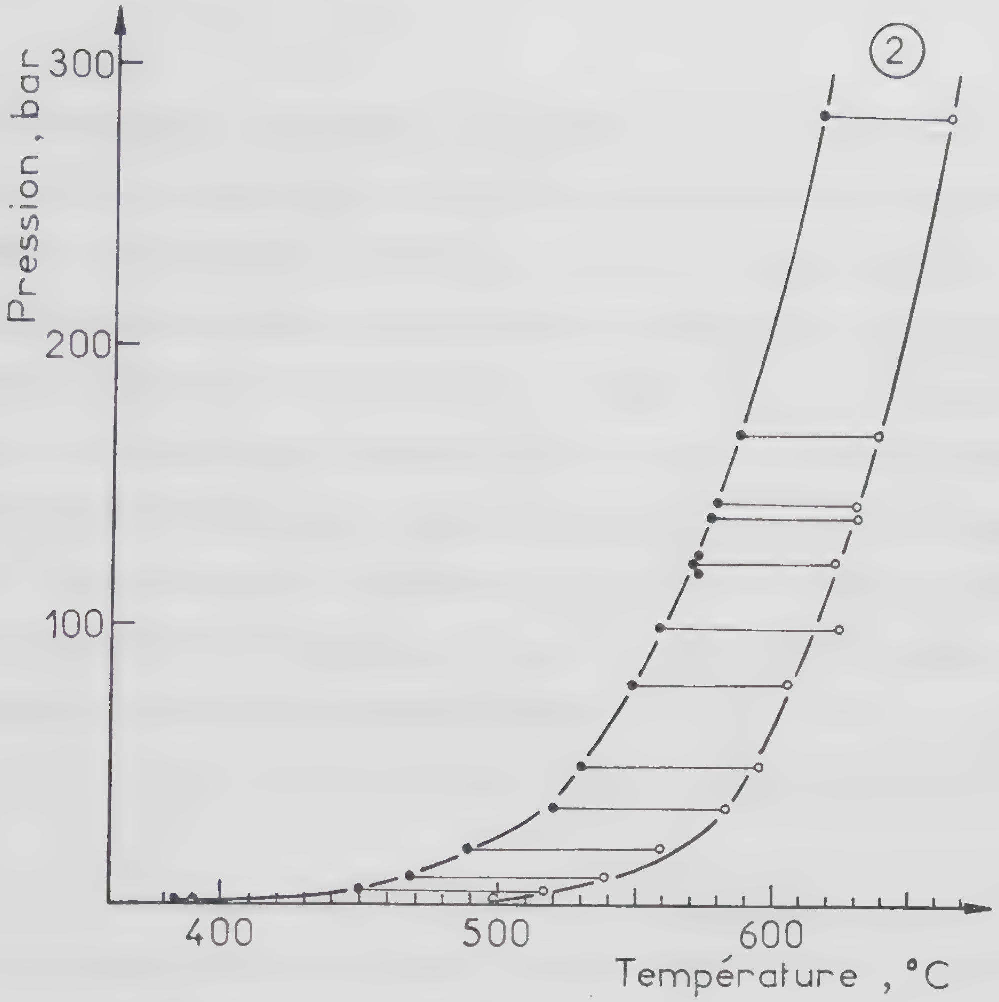


Fig. 24 - Décarbonatation de $CdCO_3$ chimique.
(vitesse de chauffage = $2°.min^{-1}$)

Mesure de la quantité de gaz carbonique dégagé.

L'étalonnage du débitmètre donne, à chaque pression, la relation entre une surface mesurée sur le diagramme et la quantité de gaz qui a traversé le débitmètre. Il permet ainsi une étude quantitative de la réaction.

L'aire du pic délimité par la courbe débitmétrique et la ligne de base interpolée est mesurée par planimétrie. Elle correspond à la quantité de gaz carbonique dégagé au cours de la décomposition d'une masse connue de carbonate. Cette mesure a été effectuée à différentes pressions jusqu'à 150 bar. L'identité

toujours observée entre les résultats ainsi obtenus et la quantité de gaz carbonique calculée pour chaque échantillon à partir de la réaction $CdCO_3 \rightarrow CdO + CO_2$ montre que le carbonate est décomposé entièrement. De plus, nous avons toujours observé une totale similitude de forme entre les courbes de débit et d'ATD, ce qui indique que l'effet thermique est étroitement lié au dégagement gazeux donc à la décomposition du carbonate. Cette observation exclut alors, dans nos conditions expérimentales, la possibilité d'existence simultanée d'un effet thermique d'une autre origine tel que celui qui résulterait, par exemple, de la fusion d'une partie du carbonate non encore décomposé dans l'oxyde qui se forme. Cette remarque peut être faite pour les deux variétés de carbonate bien que, pour une pression donnée, les températures et les cinétiques de réaction soient nettement différentes.

Au-delà de 150 bar, la mesure directe du dégagement gazeux n'est plus possible mais l'évolution régulière des courbes d'ATD entre 150 et 300 bar semble bien indiquer qu'aucun phénomène nouveau n'intervient et que la seule réaction observée jusqu'à 300 bar, pour les deux variétés, est toujours la décomposition complète du carbonate.

b) Réaction de recarbonatation.

Après avoir décomposé le carbonate, si nous refroidissons l'oxyde formé sous une pression de gaz carbonique qui est généralement la même que pendant la décomposition et si nous enregistrons, comme précédemment, les courbes de débit et d'ATD, nous observons le plus souvent la recarbonatation de l'oxyde. Pour alléger l'écriture, nous appellerons oxyde "recristallisé" l'oxyde préparé par décomposition du carbonate recristallisé et oxyde "chimique" celui préparé par décomposition du carbonate chimique.

Au cours d'un refroidissement effectué à 2°.min^{-1}, la recarbonatation n'est décelable que pour des pressions égales ou supérieures à 20 bar. La courbe 3 de la figure 25 représente la température initiale de la réaction en fonction de la pression de gaz carbonique quelle que soit l'origine des échantillons. Bien que nous n'ayons tracé qu'une seule courbe, il faut remarquer que les températures relevées pour la recarbonatation de l'oxyde recristallisé sont souvent très légèrement inférieures à celles correspondant à la recarbonatation de l'oxyde chimique. Cependant, ces différences qui n'excèdent jamais trois degrés nous ont paru peu significatives quand on les compare à celles existant entre les températures de décomposition des deux variétés de carbonate.

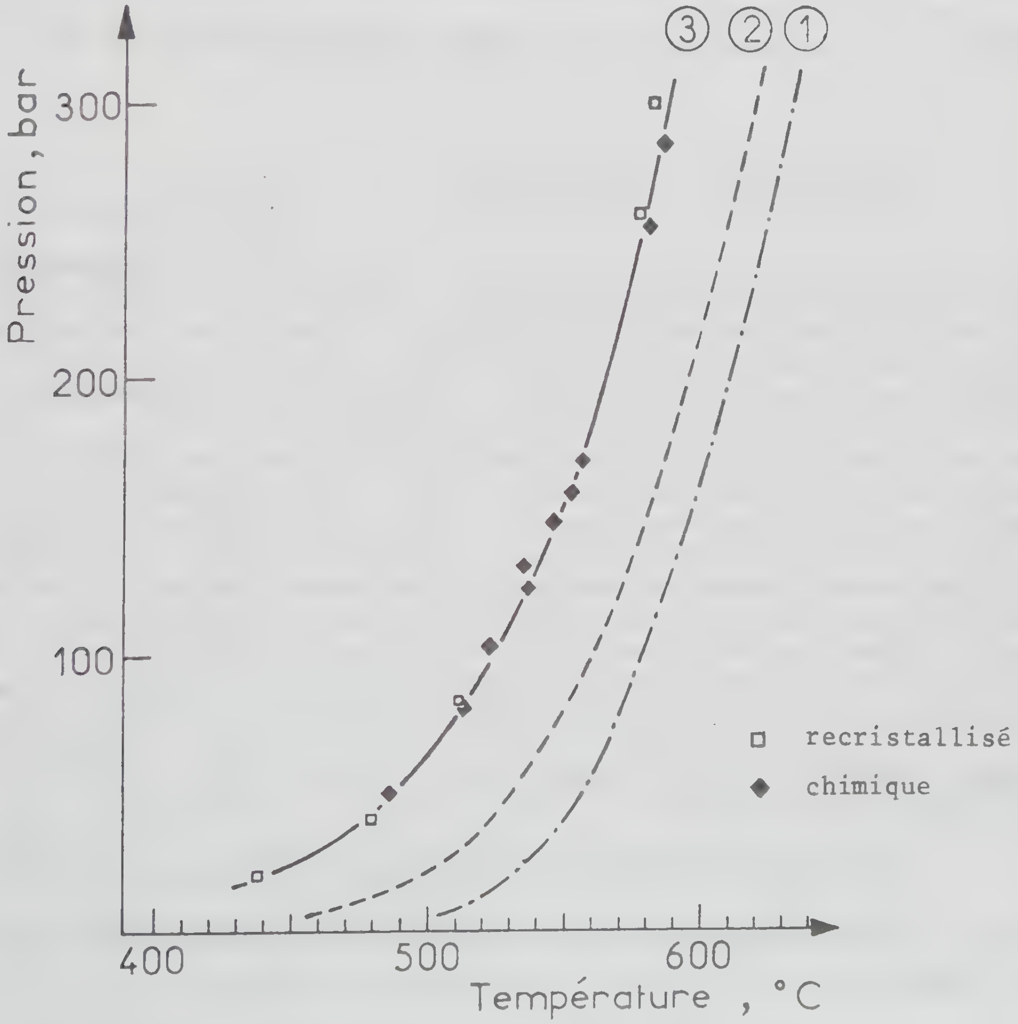


Fig. 25 - Réaction de recarbonatation (courbe 3).
(vitesse de refroidissement : 2°.min^{-1})
(1) et (2) : Températures initiales de décomposition des variétés 1 et 2.

Sur cette même figure, les courbes 1 et 2 rappellent ces températures initiales de décomposition.

Enfin, quelle que soit la pression, la recarbonatation reste toujours très partielle et concerne moins de 25 % de l'oxyde. Il arrive même qu'elle ne soit pas visible au cours du premier refroidissement. On peut cependant l'obtenir plus complète en maintenant l'oxyde dans le domaine de température et de pression favorable à la formation du carbonate. Dans ce cas, la quantité de produit recarbonaté est d'autant plus grande que le temps est plus long mais on note des différences notables d'un échantillon à l'autre. Ainsi, nous avons obtenu pour certains d'entre eux une recarbonatation de plus de 90 % en quelques jours tandis que pour d'autres, elle ne dépassait pas 50 % même après un temps plus long.

c) Remarques sur ces résultats.

L'existence des trois courbes de la figure 25 qui représentent, en fonction de la pression de gaz carbonique, les températures auxquelles le début des réactions devient perceptible dans nos conditions expérimentales, correspond d'une part (courbes 1 et 2) à des résultats différents au chauffage suivant les échantillons de carbonate et traduit d'autre part (courbes 1 et 3 ou 2 et 3) un effet d'hystérésis entre les réactions de décomposition et de recarbonatation, ce qui ne permet pas d'atteindre la température de l'équilibre $CdCO_3 \rightleftharpoons CdO + CO_2$, la seule qui puisse conduire à une étude thermodynamique de la réaction. On peut seulement indiquer que cette température est située entre les courbes 2 et 3.

Ces remarques nous ont suggéré des expériences complémentaires :

Pour réduire l'effet d'hystérésis, nous avons d'abord réalisé une série d'expériences en statique, elles sont décrites dans le § 4. Les résultats

sont complétés par ceux obtenus au cours de chauffages et de refroidissements successifs d'échantillons qui sont initialement soit du carbonate pur soit un mélange de carbonate et d'oxyde (§ 6).

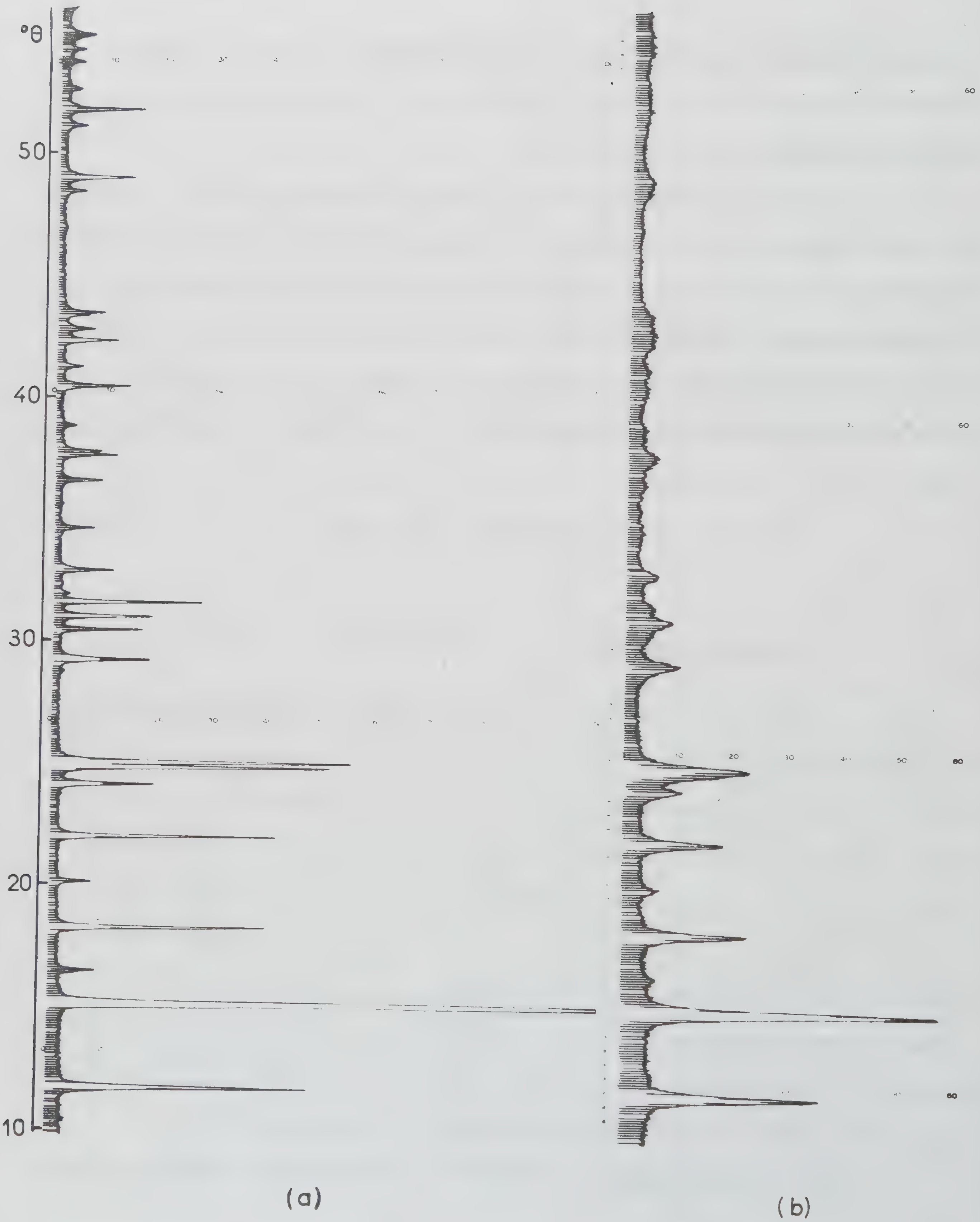
En ce qui concerne l'intervalle entre les courbes 1 et 2, l'influence de l'origine des produits a pu être explicitée en étudiant l'effet des traitements mécanique et thermique (§ 3) des échantillons initiaux, sur les températures et les cinétiques des réactions. Une meilleure compréhension du mécanisme réactionnel a de plus été apportée par une analyse cinétique des données expérimentales en fonction de la granulométrie des échantillons de carbonate cristallisé (§ 5).

3 - TRAITEMENTS DES ECHANTILLONS.

a) Traitement mécanique.

Ce paragraphe est relatif au seul carbonate d'origine hydrothermale. Le traitement mécanique auquel nous l'avons soumis est un broyage à sec dans un broyeur à boulets. Lorsque ce broyage est suffisamment intense et prolongé, l'analyse radiocristallographique des cristaux de carbonate réduits en particules très fines révèle un élargissement important des raies de diffraction sans déplacement sensible de leurs positions. La figure 26 permet de comparer les spectres X de deux échantillons : l'un non traité et l'autre après ce traitement. L'élargissement observé peut être dû, à la fois, à la diminution de la taille des particules et aux déformations du réseau cristallin, les fautes d'empilement restant faibles comme le prouve le non déplacement des sommets des raies.

Nous pouvons comparer ces résultats à ceux d'autres travaux similaires



(a) (b)

Fig. 26 - Effet du broyage intense sur la structure de $CdCO_3$.
(a) recristallisé témoin . (b) recristallisé broyé.

récents (37) à (44) faits sur des substances cristallines ayant été soumises à des broyages mécaniques à sec et qui ont subi jusqu'à des modifications de structure telle que, par exemple, la transformation calcite aragonite (44). Certains auteurs (41) ont également signalé "que les matériaux ainsi traités présentaient une activité physico-chimique plus grande que celle des mêmes matériaux à stucture ordonnée". Nous avons pu confirmer, pour nos échantillons très broyés, l'accroissement de l'activité en comparant leurs températures et cinétiques de réaction à celles des mêmes échantillons non traités.

Tandis que la décomposition du carbonate recristallisé ayant subi un broyage normal est relativement étalée dans le temps et correspond à la courbe de débit reproduite sur la figure 22 (1), celle d'échantillons broyés violemment commence à une température nettement plus basse et s'effectue beaucoup plus rapidement. Ces différences sont mises en évidence sur la figure 27 où sont notées les températures caractéristiques de décomposition de trois échantillons : (1) et (2) correspondent aux échantillons témoins des deux variétés, (3) au carbonate broyé. Ces résultats sont obtenus à 50 bar, à une vitesse de chauffage de 2°.min^{-1}, sur des échantillons de 0,5 g ; cependant, nous avons constaté que des modifications semblables apparaissent quelle que soit la pression à laquelle nous effectuons la décomposition.

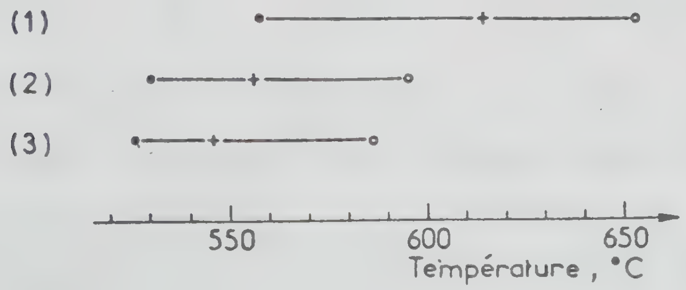


Fig. 27 - Effet du broyage sur la décomposition de $CdCO_3$.
(1) recristallisé témoin-(2) chimique témoin-(3) recristallisé broyé.

Nous remarquons de même une augmentation de réactivité de l'oxyde produit à partir de ce carbonate très broyé. Avec l'échantillon déjà cité (Fig. 27), nous observons, en effet, un pic de recarbonatation qui correspond à une transformation d'environ 50 % de l'oxyde. C'est le seul cas où nous ayons obtenu une recarbonatation aussi importante au cours d'un premier refroidissement. La température initiale de la recarbonatation n'a pas été modifiée.

Il semble donc qu'un broyage suffisamment intense du carbonate recristallisé s'accompagne d'un abaissement important de la température initiale de la décomposition jusqu'à la rendre tout à fait comparable à celle donnée antérieurement comme caractéristique du seul carbonate chimique. Ce résultat se traduit sur la figure 25 par une translation de la courbe 1 jusqu'à sa superposition avec la courbe 2. On peut penser que c'est l'accumulation, sous diverses formes, à la surface des grains de carbonate, d'une partie de l'énergie mécanique apportée par le broyage, qui est à l'origine de l'abaissement de cette température. Quant à la modification de la cinétique de la réaction, nous verrons au paragraphe 5 qu'elle doit être attribuée principalement à la diminution de la taille des particules. En effet, pour des grains dont les dimensions sont du même ordre que celles du carbonate d'origine chimique, nous retrouvons des cinétiques de réaction comparables.

b) Traitement thermique.

Nous avons soumis plusieurs échantillons de carbonate à un recuit par chauffage prolongé, sous pression de gaz carbonique, à une température aussi élevée que possible, sans toutefois atteindre celle de la décomposition. Il suffit de rester dans le domaine de la réaction $CdO + CO_2 \rightarrow CdCO_3$. Pour comparer

les effets sur les carbonates des deux origines, toutes les expériences de recuit ont été faites simultanément sur les deux échantillons.

Les décompositions ultérieures des carbonates ainsi traités ne montrent pratiquement aucune modification quand il s'agit du produit recristallisé et quelles que soient les conditions du traitement tandis que pour le carbonate chimique, on note une nette élévation de la température initiale de la décomposition, élévation qui est fonction des conditions du traitement. Ainsi, la température initiale de décomposition du carbonate chimique traité 4 jours à 480°C sous 50 bar est supérieure à celle du même carbonate non traité sans atteindre celle du carbonate recristallisé témoin, quelle que soit la pression à laquelle est faite ensuite cette comparaison. Des traitements de même durée, à des températures plus élevées, à 490°C sous 75 bar ou à 510°C sous 100 bar, ont les mêmes effets sur la décomposition thermique : les températures initiales deviennent identiques à celles du carbonate recristallisé mais les cinétiques restent caractéristiques de la variété d'origine. La figure 28 illustre ces résultats pour des décompositions effectuées à 165 bar.

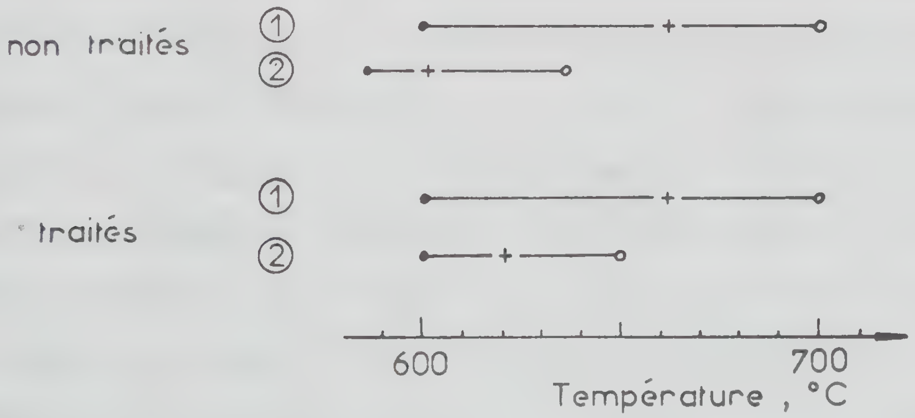


Fig. 28 - Traitement thermique des 2 variétés de $CdCO_3$.

Le carbonate hydrothermal intensément broyé a été également recuit selon le même processus : un traitement à 480°C sous 50 bar est suffisant pour supprimer l'effet du broyage sur les températures de décomposition ; seule subsiste une différence de cinétique due essentiellement à la diminution de la taille des particules. La figure 29 permet la comparaison des résultats obtenus au cours d'analyses thermiques réalisées à 50 bar.

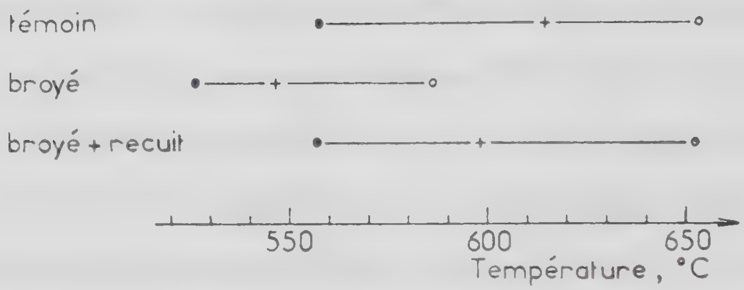


Fig. 29 - Traitements mécanique et thermique de $CdCO_3$ recristallisé.

De même, tandis que le broyage provoque un élargissement des raies de diffraction des rayons X, nous observons, sur les échantillons broyés et recuits, un réarrangement de la structure, le diagramme de rayons X redevenant tout à fait comparable à celui du produit témoin, ce qui permet de penser que l'élargissement des raies après broyage est bien provoqué davantage par les déformations du réseau que par la diminution de la taille des particules. Ce résultat peut d'ailleurs être rapproché de celui de LEWIS et LINDLEY (38) dans le cas d'oxydes réfractaires pour lesquels "le broyage introduit des déformations qui sont supprimées par le recuit".

Quelles que soient les conditions du traitement thermique et son effet sur la décomposition, il n'apparaît jamais, pour l'oxyde correspondant, de variations sensibles de la température de recarbonatation.

4 - DECOMPOSITIONS ET RECARBONATATIONS ISOTHERMES.

Les traitements précédents, aussi bien mécanique que thermique, ont montré la possibilité d'évolution des températures initiales de décomposition pour l'une et l'autre variétés de carbonate mais cette évolution reste limitée aux valeurs extrêmes déjà connues. Ces traitements sont à peu près sans influence sur les températures de recarbonatation pour des variations de température de $2°.min^{-1}$.

Pour tenter de réduire cet intervalle et améliorer ainsi la connaissance de la température d'équilibre, nous avons effectué des expériences à vitesse plus lente et ensuite à vitesse nulle.

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons vu l'influence de la vitesse de chauffage sur les températures de décomposition à la pression atmosphérique et avons signalé les difficultés de mesure aux vitesses trop lentes. Il faut, en pratique, atteindre des vitesses très faibles ($< 0,2°.min^{-1}$) pour obtenir un abaissement important des températures initiales de décomposition. Nous constatons, par exemple, qu'à la pression de 50 bar de gaz carbonique, une vitesse de $0,3°.min^{-1}$ n'entraîne pas un abaissement de plus de 5°C de cette température et n'a aucun effet sur celle de la recarbonatation. Dans ces conditions, il subsiste encore une différence d'environ trente degrés entre les températures initiales des réactions.

Les décompositions isothermes ont été réalisées aux pressions de 1, 20, 50 et 110 bar. Nous avons utilisé le plus souvent, pour ces expériences, le carbonate chimique parce qu'il a déjà la température de décomposition la plus basse.

Pour atteindre les conditions d'équilibre, nous avons suivi deux processus différents. Dans le premier, la montée en pression est effectuée à la température ordinaire et ensuite l'échantillon est chauffé jusqu'à la température choisie pour l'expérience, voisine de la température d'équilibre. L'approche de cette température est délicate par suite de l'inertie thermique de notre appareillage : trop rapide, elle provoque des fluctuations de part et d'autre de la valeur d'équilibre ; trop lente, elle devient équivalente à un chauffage à vitesse réduite. Dans les deux cas, le début de la réaction et la température à laquelle il se produit sont difficiles à déterminer. Le deuxième processus d'établissement de l'équilibre consiste à effectuer d'abord la montée en température à une pression telle que la réaction ne puisse pas se produire (pression supérieure à la pression d'équilibre pour l'étude de la décomposition ou inférieure pour celle de la recarbonatation). C'est seulement lorsque la température est stabilisée que l'on amène la pression à la valeur choisie pour la réaction en prenant soin que cette variation de pression soit suffisamment lente pour ne pas perturber l'équilibre thermique. Cette deuxième méthode permet une meilleure détermination du début de la réaction.

A la pression atmosphérique, nous nous sommes uniquement intéressés à la décomposition du carbonate, sa reconstitution n'étant pas détectable. La variation de la durée de décomposition totale, en fonction de la température de l'expérience, suit une loi exponentielle pour les deux variétés de carbonate. Pour le produit chimique par exemple, cette durée est de 3 heures à 420°C mais atteint 15 heures à 395°C (température initiale de la décomposition à 2°.min^{-1}),

elle devient ensuite rapidement non mesurable aux températures plus basses.

Dans ce domaine de température, aussi bien à la pression atmosphérique qu'aux pressions plus élevées, l'observation continue de l'évolution des échantillons n'étant plus possible, nous avons seulement observé les produits résiduels après des temps de séjour dans des conditions isothermes et isobares déterminées, en cherchant essentiellement à reconnaître dans quelles proportions les réactions ont eu lieu. Les dosages du carbonate résiduel ou reconstitué sont faits à partir de la mesure de la quantité de gaz carbonique dégagé au cours d'une décomposition ultérieure des résidus, en programmation de température. Ainsi, pour le carbonate chimique, à la pression atmosphérique, à 384°C, la moitié de l'échantillon est décomposé en 24 heures tandis qu'à 377°C, un tiers seulement est décomposé pendant le même temps.

Aux pressions égale et supérieures à 20 bar, nous avons réalisé plusieurs séries d'expériences en prenant comme produit de départ, soit du carbonate pour l'étude de sa décomposition, soit de l'oxyde préparé, par décomposition préalable de carbonate, pour l'étude de sa recarbonatation.

A toutes les pressions, nous obtenons des résultats comparables. Pour les décompositions, nous avons choisi des températures à l'intérieur de la zone d'hystérésis définie à $2°.min^{-1}$: dans un intervalle de 20°C situé au-dessous de la température de décarbonatation obtenue à cette vitesse de chauffage, nous observons toujours une décomposition mais, aux températures les plus basses, elle reste incomplète pour des expériences limitées à quelques jours et, en fin d'expérience, nous constatons l'existence simultanée des deux solides, oxyde et carbonate, qui se distinguent nettement par leur différence de couleur. Il semble que la décomposition partielle ne soit pas homogène sur l'ensemble de l'échantillon mais plutôt qu'elle soit totale seulement sur une fraction de celui-ci.

L'existence simultanée de particules d'oxyde et de carbonate a également été observée par MURASIHI (24) au cours de l'étude de la décomposition de carbonate de cadmium à température constante, en atmosphère de gaz carbonique sous une pression de 760 mm de mercure, pour des températures de 360 et 370°C. Des résultats tout à fait comparables ont également été obtenus par NIEPCE et Coll. (7) qui ont étudié la décomposition thermique, à température constante, non plus du carbonate mais de l'hydroxyde de cadmium. A une température donnée, ils constatent que le degré d'avancement de la réaction tend vers une valeur constante, inférieure à 1 et ils désignent ce phénomène par le terme "arrêt cinétique" de la réaction. Ces auteurs indiquent avoir observé, parmi des cristallites d'hydroxyde de même taille, certaines totalement décomposées au bout de quelques heures tandis que d'autres demeurent intactes après une durée d'expérience d'une dizaine de jours.

La recarbonatation ayant une cinétique beaucoup plus lente que celle de la décomposition, la réaction est toujours très partielle et sa détection est d'autant plus difficile. La température à laquelle le début de la réaction est décelable après des durées de plusieurs jours dans des conditions isothermes est peu supérieure à la température de recarbonatation déterminée à la vitesse de $2°.min^{-1}$.

L'ensemble de ces résultats est représenté sur la figure 30 sur laquelle sont rappelées les courbes (1), (2), (3) de la figure 25 obtenues à $2°.min^{-1}$. La partie hachurée correspond à la zone dans laquelle la décomposition et la recarbonatation, même partielles, n'ont pas été détectées en statique après une durée de 4 jours. C'est en quelque sorte une zone "d'indifférence" pour laquelle les vitesses des réactions, aussi bien la décomposition du carbonate

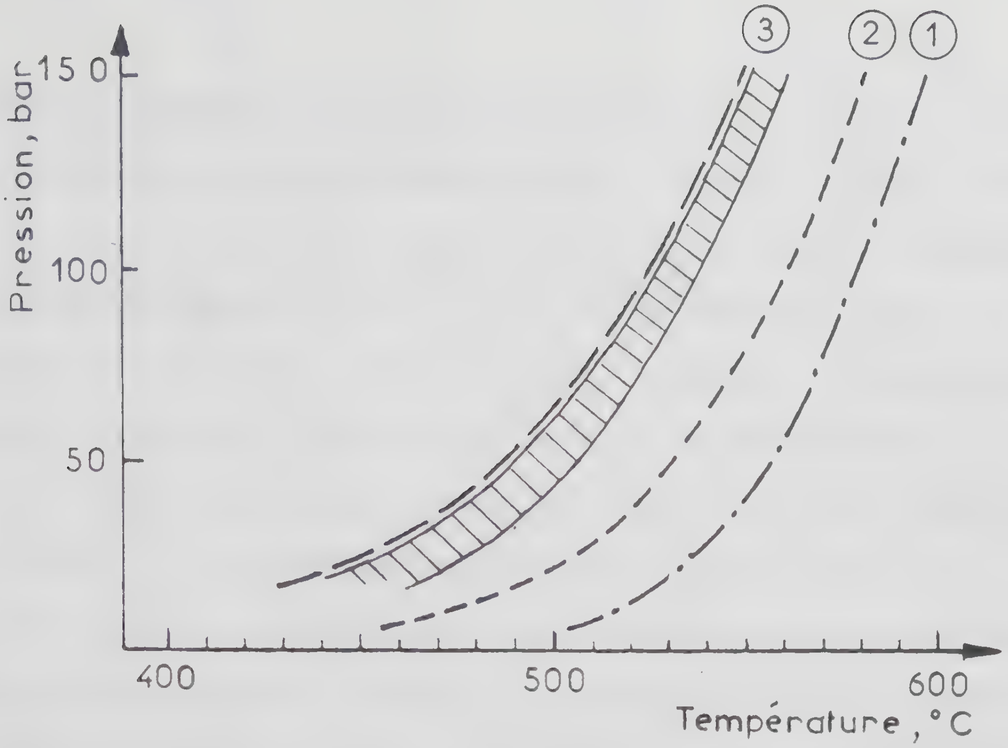


Fig. 30 - Evolution des températures en conditions isothermes
(partie hachurée : zone de non réaction)
(1) (2) (3) Rappel des courbes obtenues à $2°.min^{-1}$.

que la recarbonatation de l'oxyde, sont trop faibles pour que ces réactions puissent avoir lieu de façon décelable dans un temps fini. Il est tout à fait probable que la température de l'équilibre thermodynamique soit située à l'intérieur de cette zone et compte tenu de la faible influence de la vitesse de refroidissement sur la température de recarbonatation, il paraît vraisemblable d'admettre que la courbe d'équilibre est très proche de la courbe 3.

5 - GRANULOMETRIE DES ECHANTILLONS.

Pour le carbonate hydrothermal, nous avons déjà indiqué que les résultats ont été obtenus sur des échantillons composés, après broyage modéré, de monocristaux de toutes tailles jusqu'à 250 µm. Ce paragraphe est relatif à

de nouvelles expériences de décomposition faites sur ce carbonate, à la vitesse de chauffage du four de 2°.min^{-1} mais après séparation des particules suivant leurs dimensions, par tamisage et sédimentation.

La figure 31 reproduit une série de cinq diagrammes de débit de gaz carbonique en fonction du temps enregistrés à 50 bar mais l'évolution observée est générale et indépendante de la valeur de la pression. Dans toute la suite de ce paragraphe, tous les résultats numériques donnés sont obtenus à 50 bar.

Nous notons d'abord que la température initiale de la réaction est la même quelles que soient les dimensions des particules (à 50 bar : 550 ± 1°C). C'est la température déjà indiquée pour le début de la décomposition du carbonate recristallisé non tamisé. Au-delà de cette température, la décomposition est d'autant plus rapide que le produit est plus divisé. Sur les courbes (b) (c) (d) (e), nous observons ensuite une brusque augmentation de la vitesse de réaction. Si nous choisissons, pour définir le début de ce phénomène, le point d'intersection des tangentes à la courbe débit/temps, avant et après cette accélération, nous remarquons que la température du point C ainsi défini est très reproductible (602 ± 1°C) donc indépendante de la taille des particules. Il n'en est pas de même de la fraction de l'échantillon décomposé à cette température : inférieure à 10 % pour les grains de dimensions comprises entre 170 et 250 µm (courbe e), elle devient de l'ordre de 50 % pour les grains de diamètre inférieur à 20 µm (courbe b) et atteint 80 % pour ceux de diamètre inférieur à 8 µm (courbe a) mais, dans ce dernier cas, cette accélération est à peine décelable sur l'enregistrement.

La correspondance quantitative entre le débit instantané et la vitesse de décomposition nous permet, à tout moment, une estimation du degré d'avancement de la réaction par rapport au solide initial, noté α. Pour plusieurs catégories granulométriques, nous avons représenté, figure 32, α en fonction de la

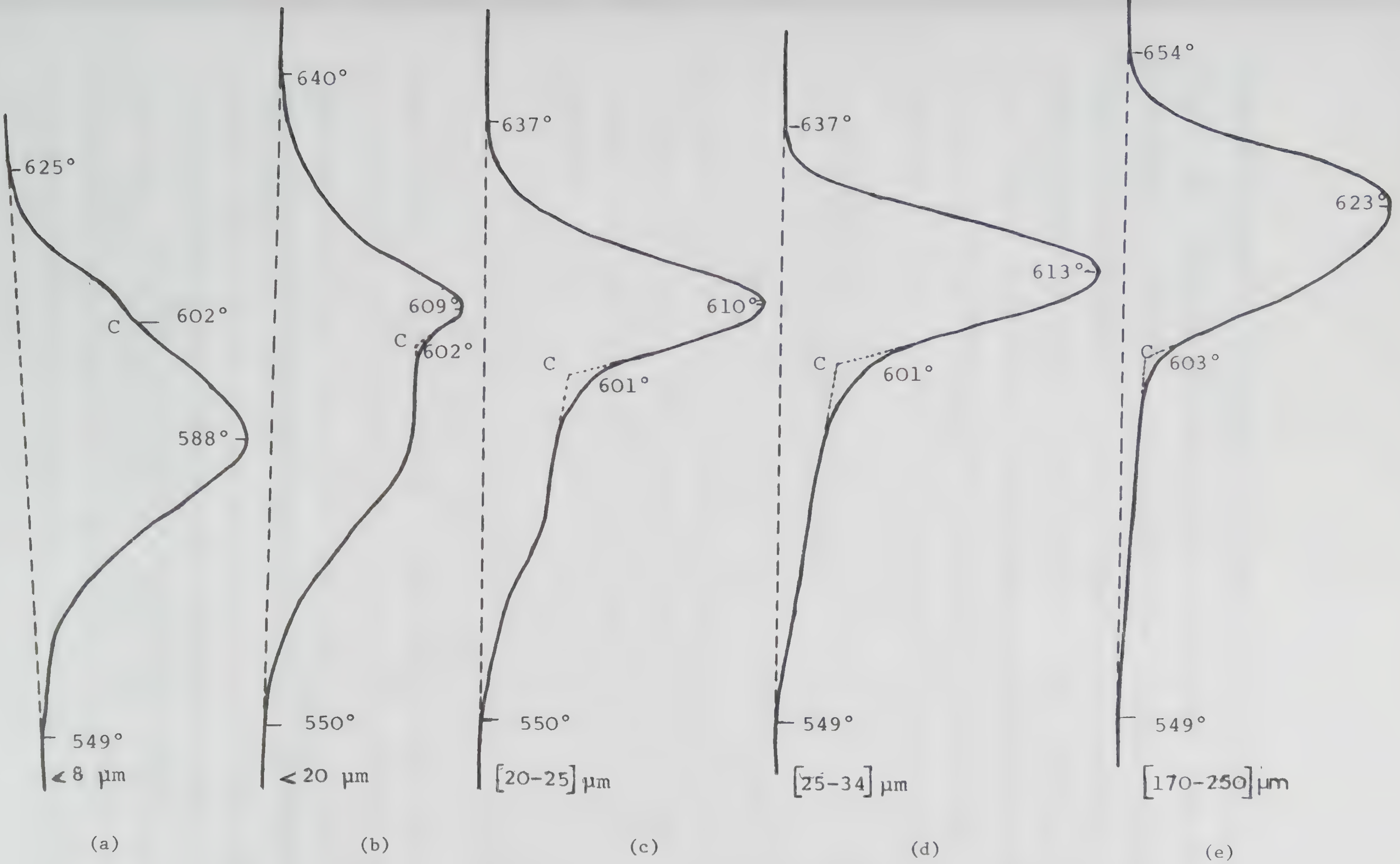


Fig. 31 - Analyse débitmétrique de $CdCO_3$ recristallisé de différentes granulométries.

P_{CO_2} = 50 bar - Vitesse de chauffage = $2°.min^{-1}$.

température de l'échantillon mesurée par le thermocouple situé au milieu du produit. Ces courbes sont équivalentes à celles qui seraient données par l'enregistrement de la variation de masse en fonction de la température. La lettre D rappelle, sur les deux courbes extrêmes, la position du sommet du pic des diagrammes de débit et d'ATD en fonction du temps. Comme sur les enregistrements directs d'analyse débitmétrique, nous observons une évolution progressive des différents tracés : toutes les courbes présentent une première partie

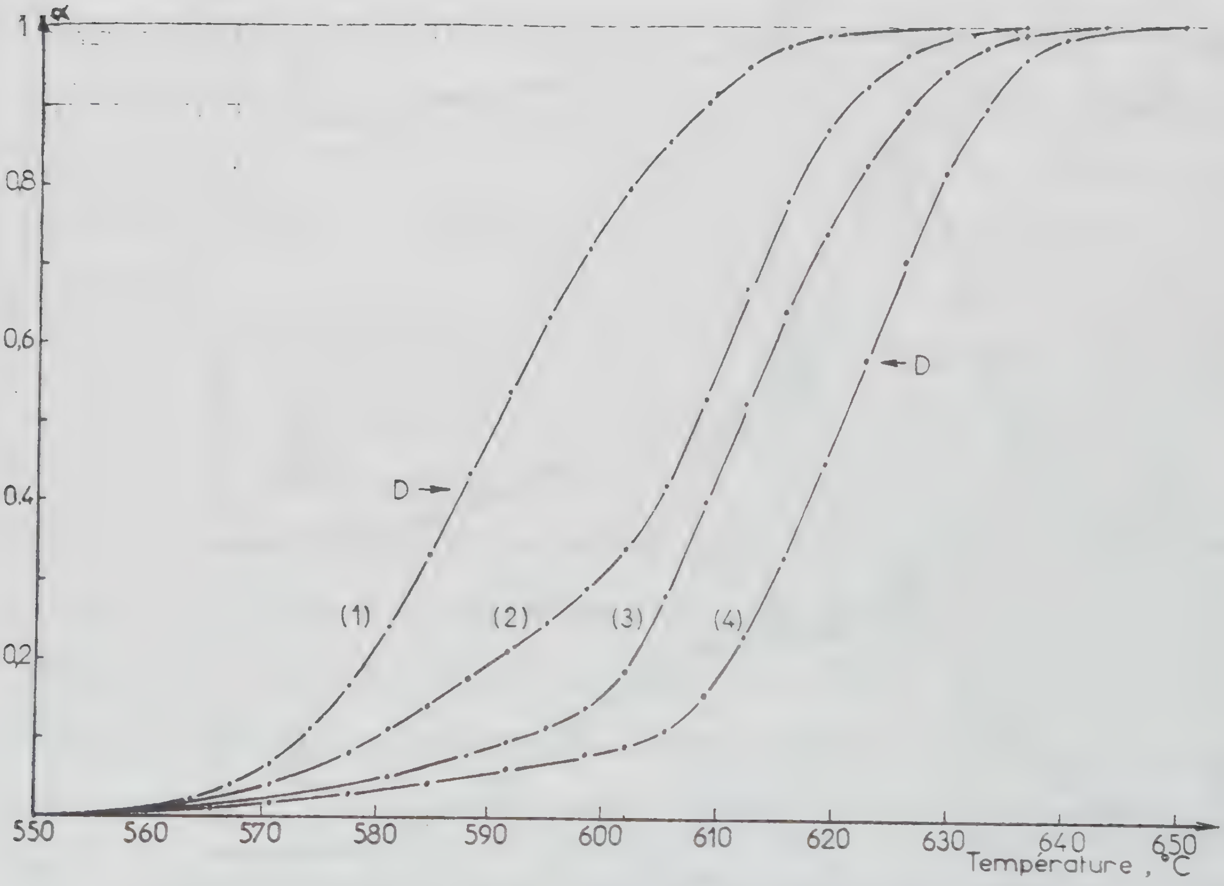


Fig. 32 - Influence de la granulométrie sur la variation du degré d'avancement en fonction de la température.

(P_{CO_2} = 50 bar - vitesse de chauffage = 2°.min^{-1})

(1) < 8 µm (2) 20-25 µm (3) 34-53 µm (4) 170-250 µm

approximativement rectiligne entre 580 et 600°C. La variation des pentes de ces droites avec les dimensions moyennes des particules confirme, pour cette partie de la réaction, que la vitesse de décomposition est d'autant plus rapide que l'échantillon est plus divisé. La courbe (1) a l'aspect classique d'une courbe sigmoïde avec un point d'inflexion qui correspond à la vitesse de décomposition maximale. Sur les courbes (2) (3) (4), nous observons une deuxième partie rectiligne qui commence au-dessus de 602°C, se termine pour $\alpha \approx 0,8$ et pour laquelle la similitude des pentes correspond à des vitesses de décomposition comparables.

Mécanisme réactionnel - Cinétique.

Pour permettre une meilleure compréhension du processus de réaction, nous avons cherché d'une part, à compléter ces résultats par une observation visuelle des grains partiellement décomposés, d'autre part, à déterminer certains paramètres cinétiques de réaction à partir de théories existantes en cinétique hétérogène.

L'observation directe a été effectuée après une décomposition partielle obtenue par chauffage jusqu'à 602°C suivi d'une trempe pour éviter toute recarbonatation éventuelle au cours du refroidissement. La même expérience a été faite pour trois dimensions de cristaux respectivement comprises dans les intervalles (20 - 25 µm), (34 - 53 µm) et (170 - 250 µm). A ce stade de la réaction, tous les grains ont extérieurement la couleur de l'oxyde et l'observation au microscope confirme qu'ils en ont l'aspect. Le fractionnement de plusieurs d'entre eux nous a permis de constater que l'intérieur est encore blanc et a conservé l'aspect du carbonate. Cette dernière observation a été effectuée seulement sur quelques grains parmi les plus gros (≈ 200 µm). Nous avons alors émis l'hypothèse que dans la première partie de la réaction, jusqu'à 602°C, la décom-

position, commençant sur la surface du grain, se propage à l'intérieur de celui-ci en formant une couche superficielle d'oxyde. A partir de là, connaissant le degré d'avancement de la réaction à 602°C, nous avons calculé, pour une forme géométrique simple (sphère ou cube), quelle serait l'épaisseur de cette couche, supposée uniforme, pour chacune des classes dimensionnelles. Nous avons toujours trouvé des épaisseurs comprises entre 1,5 et 3 µm. Il est bien évident que ce résultat peut être considéré seulement comme un ordre de grandeur, les cristaux obtenus par broyage n'ayant pas une forme géométrique simple et une telle répartition de l'oxyde n'étant qu'une hypothèse. On peut toutefois retenir de cette estimation que l'on trouve sensiblement la même épaisseur pour des cristaux dont les dimensions moyennes varient dans un rapport 10 (donc les volumes dans un rapport 1000). Cela pourrait signifier que la progression de l'interface réactionnel vers le centre de chaque particule s'effectue à une vitesse dépendant davantage de la température que de la dimension des grains.

Parallèlement à ces observations, nous avons cherché à reconnaître si une étude cinétique, limitée à un stade élémentaire, peut apporter des éléments complémentaires au mécanisme réactionnel.

Une revue critique a été présentée par ZSAKO (45) en 1972, à BUDAPEST, sur les possibilités de déduire les paramètres cinétiques d'une réaction des courbes thermogravimétriques obtenues au cours de variations linéaires de la température. Les nombreuses hypothèses simplificatrices nécessaires et les conditions de validité des résultats sont analysées.

En nous référant à ce travail, nous écrivons que la vitesse de la réaction peut être représentée par la relation :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_T\ (1 - \alpha)^b$$

dans laquelle

α est la fraction de l'échantillon qui a réagi à l'instant t,

b est l'ordre formel de la réaction,

k_T est la constante de vitesse explicitée par la relation d'ARRHENIUS :

$$k_T = Z \exp\ (-E/RT)\ ,$$

Z est appelé facteur préexponentiel ou facteur de fréquence,

E est l'énergie d'activation apparente de la réaction,

R est la constante des gaz parfaits.

Cette équation peut donc être écrite :

$$\frac{d\alpha}{dt} = Z.\exp\ (-E/RT)\ .\ (1 - \alpha)^b$$

En cinétique hétérogène, les paramètres b, Z, E sont définis par analogie avec ceux utilisés en cinétique homogène mais ne se rapportent qu'au seul processus expérimental étudié et ne doivent pas être considérés comme caractéristiques d'une réaction ou d'une substance.

Lorsque la vitesse de chauffage q est constante, la substitution $dt = \frac{dT}{q}$ peut être faite et à partir de la relation précédente, on obtient l'équation différentielle :

$$\frac{d\alpha}{(1 - \alpha)^b} = \frac{Z}{q} \cdot \exp\ (-E/RT) . dT$$

Cette relation est souvent l'équation de base des études cinétiques. De nombreuses techniques de calcul ont été proposées pour déterminer la valeur de l'intégrale $g(\alpha)$ de cette équation dont le membre de droite n'a pas de forme finie

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{(1 - \alpha)^b} = \frac{Z}{q} \int_{T_0}^{T} \exp\ (-E/RT) \cdot dT$$

En faisant le changement de variable $x = E/RT$, l'intégrale s'écrit :

$$g(\alpha) = - \frac{Z\,E}{q\,R} \int_{\infty}^{x} \frac{\exp(-x)}{x^2}\,dx$$

et en posant : $$p(x) = \int_{x}^{\infty} \frac{\exp(-x)}{x^2}\,dx$$

on obtient : $$g(\alpha) = \frac{Z\,E}{q\,R}\,p(x)$$

La grandeur p(x) dépend à la fois de la température et de l'énergie d'activation (46).

Parmi les méthodes d'approximation qui permettent une intégration indirecte de cette équation, nous avons retenu celle proposée par COATS et REDFERN (47). En utilisant les propriétés de convergence de la fonction p(x), ces auteurs arrivent à la relation, écrite sous forme logarithmique :

$$\log \left[\frac{g(\alpha)}{T^2}\right] = \log \frac{Z\,R}{q\,E}\left[1 - \frac{2RT}{E}\right] - \frac{E}{2,3\,RT}$$

Le terme $\log \frac{Z\,R}{q\,E}\left[1 - \frac{2RT}{E}\right]$ étant sensiblement constant dans l'intervalle de température étudié, il en résulte que, pour la valeur correcte de l'ordre formel de la réaction utilisé dans le calcul de $g(\alpha)$, la représentation graphique de $\log \left[\frac{g(\alpha)}{T^2}\right]$ en fonction de 1/T doit être une droite. La pente de cette droite, qui est -E/2,3 R, permet de plus de connaître l'énergie d'activation apparente E.

Cette méthode est indiquée par ZSAKO comme l'une des plus précises pour déterminer l'ordre formel d'une réaction.

A partir des relations définissant l'intégrale $g(\alpha)$:

$$g(\alpha) = \frac{1}{1 - b}\left[1 - (1 - \alpha)^{1-b}\right] \quad \text{si } b \neq 1$$

et $\qquad g(\alpha) = - \text{Ln}\ (1 - \alpha) \qquad$ si b = 1

nous avons fait le calcul, pour différentes valeurs de b, dans le cas de trois des dimensions étudiées précédemment : (20 - 25 µm), (170 - 250 µm) et (< 8 µm). Les figures 33, 34 et 35 représentent, en fonction de $10^3/T$, les valeurs de la fonction $Y = - \log \frac{g(\alpha)}{T^2}$ obtenues avec b = 2/3 et b = 1. Nous avons également

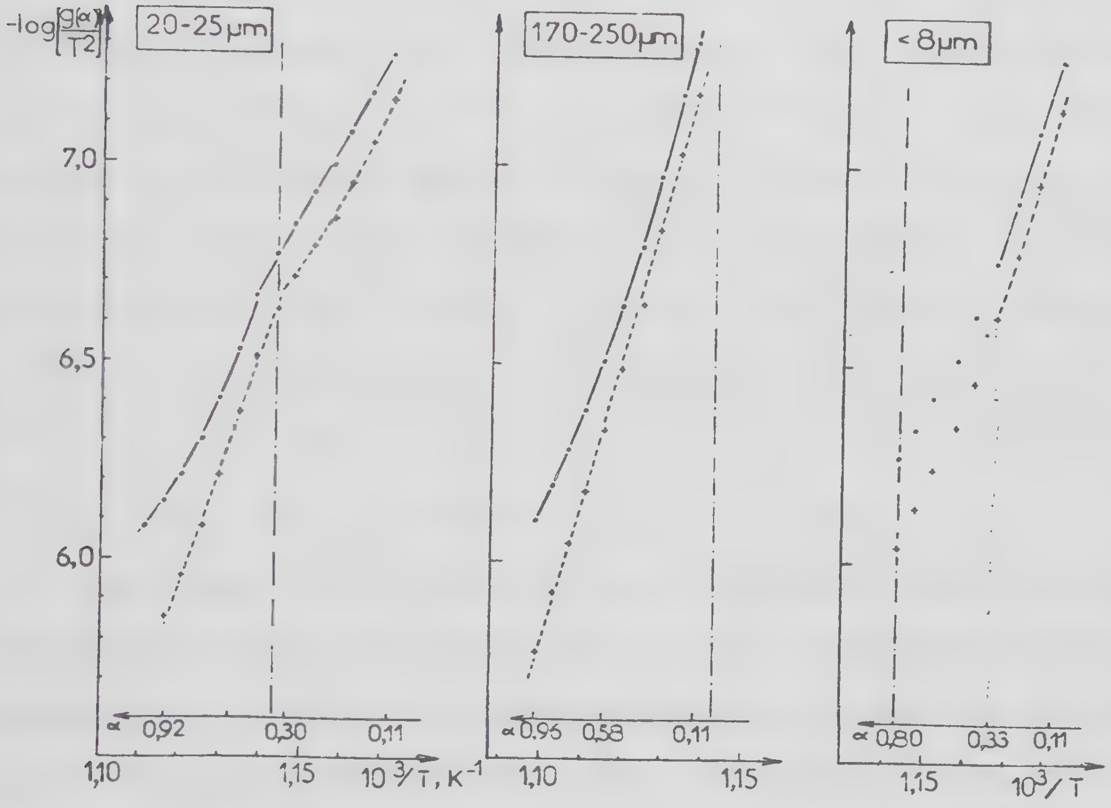


Fig. 33 $\qquad$ Fig. 34 $\qquad$ Fig. 35

Détermination de paramètres cinétiques de décomposition par la méthode de COATS et REDFERN.

—•— b = 2/3 $\qquad$ -+- b = 1

noté sur un deuxième axe, en abscisses, les valeurs de α et nous avons repéré par un trait vertical discontinu la température du point C (602°C). Nous n'avons

pas considéré les résultats obtenus pour les valeurs extrêmes de α car pour $\alpha < 0,1$, les mesures ne sont pas suffisamment précises et pour α très grand, la non homogénéité des dimensions des grains supprime toute signification réelle à une interprétation cinétique.

Pour la dimension intermédiaire choisie, on voit nettement sur la figure 33 que les deux courbes calculées pour b = 1 et b = 2/3 présentent une rupture de pente à 602°C ($\alpha = 0,34$). La meilleure linéarité pour la représentation de la fonction Y = f(1/T) est obtenue pour b = 2/3 dans l'intervalle $[0,1 < \alpha < 0,34]$, pour b = 1 dans l'intervalle $[0,34 < \alpha < 0,92]$. Il semble donc que deux mécanismes différents correspondant aux ordres formels 2/3 et 1 interviennent de part et d'autre du point C. La différence entre les pentes des deux droites correspond également à un changement de la valeur de l'énergie d'activation que l'on trouve égale à 80 et 135 kcal.mole^{-1} respectivement pour b = 2/3 et pour b = 1.

Pour les grains les plus gros, figure 34, la plus grande partie de la réaction $[0,10 < \alpha < 0,96]$ s'effectue au-dessus de 602°C. Nous obtenons une droite pour la représentation de Y calculée avec b = 1 pour la totalité de cet intervalle de variation de α. Nous retrouvons donc, pour l'ordre formel de la réaction, la même valeur que dans le cas précédent au-dessus du point C. L'énergie d'activation calculée à partir de la pente de la droite est de l'ordre de 165 kcal.mole^{-1}.

Pour les grains les plus fins (diamètre < 8 µm), le taux de la décomposition est de 80 % lorsque la température atteint 602°C. Dans ce cas, nous avons également représenté, figure 35, $Y_{2/3}$ et Y_1 en fonction de 1/T pour α compris entre 0,1 et 0,8 mais la signification de ces courbes ne peut pas être

envisagée sans de nouvelles réserves. En effet, l'observation microscopique de cet échantillon a révélé que peu de grains ont en réalité la dimension maximale de 8 µm et que beaucoup sont nettement plus petits. Il est alors tout à fait vraisemblable d'admettre qu'une grande partie d'entre eux est décomposée rapidement en totalité. A ce moment, le degré d'avancement de la réaction, s'il peut conserver une signification vis-à-vis de l'ensemble de l'échantillon, ne peut plus en avoir au niveau des grains pris individuellement. Pour tenir compte de cette remarque, nous avons limité l'interprétation cinétique de la fonction $g(\alpha)$ à $\alpha = 0,33$, valeur au-delà de laquelle commence le ralentissement de la vitesse de décomposition que nous pouvons attribuer aussi bien à un facteur cinétique qu'à la présence d'un nombre de plus en plus important de grains totalement décomposés. Pour $[0,1 < \alpha < 0,33]$, la linéarité de $Y = f(1/T)$ semble meilleure pour $b = 2/3$ que pour $b = 1$. Cette valeur est identique à celle obtenue pour la première partie de la décomposition des grains de dimensions (20 - 25 µm).

Toujours à la pression de 50 bar, les figures 36 et 37 représentent, pour le carbonate chimique, respectivement le degré d'avancement de la réaction en fonction de la température et la fonction Y calculée pour $b = 1$, $b = 2/3$, $b = 1/2$ en fonction de l'inverse de la température absolue.

La courbe représentative de α a une allure générale tout à fait comparable à celle obtenue précédemment pour les grains de carbonate recristallisé les plus fins (courbe 1 fig. 32).

En ce qui concerne les représentations de Y en fonction de 1/T, aucune des trois valeurs de b utilisées pour le calcul de $g(\alpha)$ ne permet d'obtenir une droite sur un intervalle important de variations de α. Ainsi, aucun mécanisme

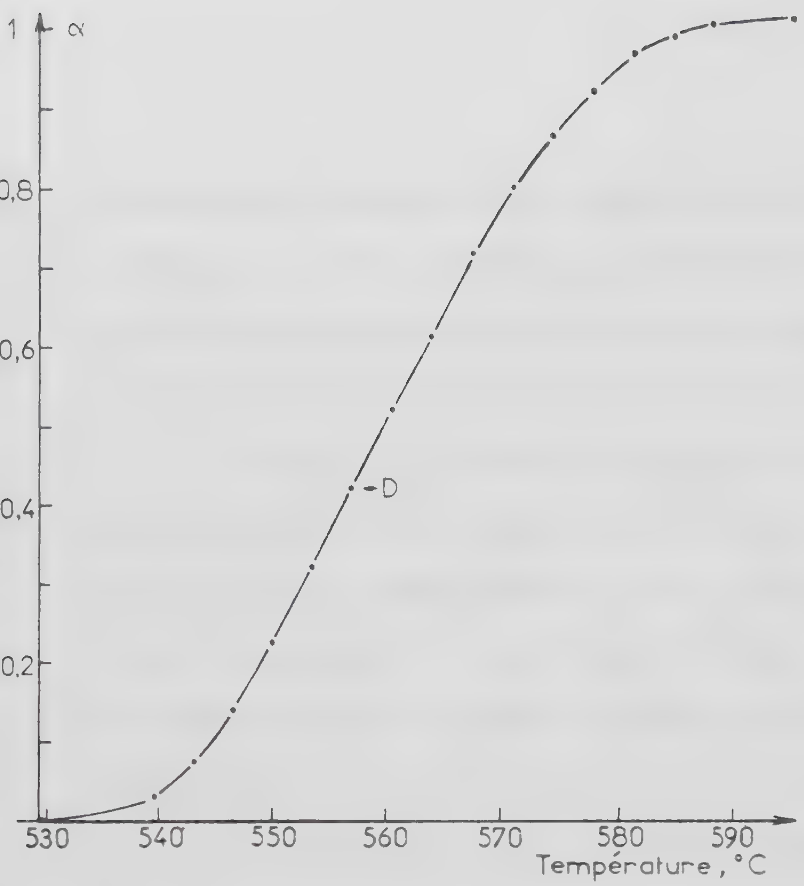


Fig. 36

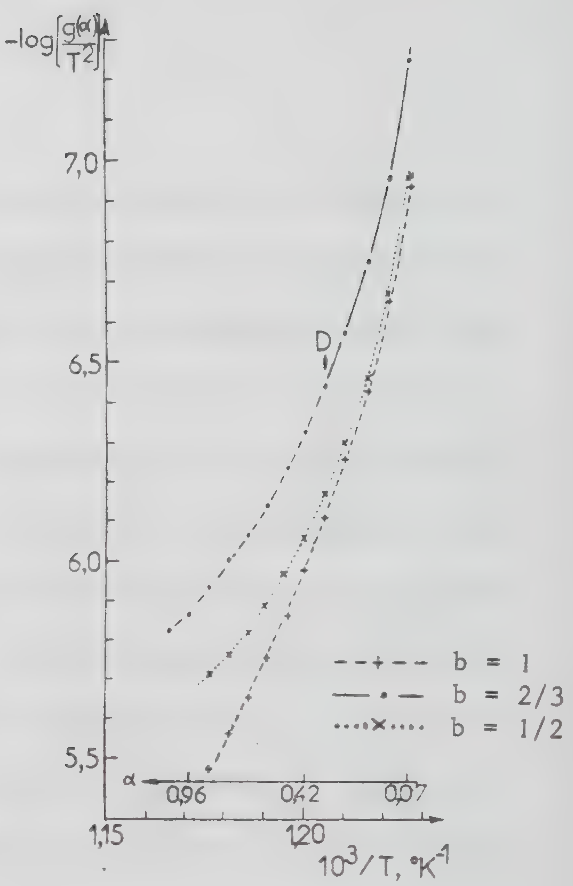


Fig. 37

Degré d'avancement et cinétique de décomposition de $CdCO_3$ chimique.

P_{CO_2} = 50 bar - Vitesse de chauffage = $2°.min^{-1}$.

simple ne paraît suffisant pour caractériser à lui seul la cinétique de la décomposition. Cela n'est pas anormal si l'on considère que les réserves que nous venons de faire sur l'impossibilité de donner un sens à α vis-à-vis de grains considérés individuellement dans un ensemble insuffisamment calibré, doivent à plus forte raison s'appliquer au produit chimique pour lequel aucune répartition granulométrique et surtout aucune limitation inférieure n'ont été déterminées. Nous savons seulement que cet échantillon est composé de grains très petits (dimensions maximales de l'ordre du micron) et polycristallins.

Les travaux antérieurs les plus proches de cette étude cinétique sont ceux présentés en 1972 par JUDD et POPE (48) sur la décomposition des carbonates

de calcium, barium et strontium : l'équation de COATS et REDFERN est appliquée aux données thermogravimétriques obtenues sur des échantillons d'origine Johnson-Matthey Specpure, de 500 mg, chauffés sous vide à la vitesse de $200°.h^{-1}$. Pour ces trois sels, la représentation, en fonction de 1/T, de $Y = \log \left[\frac{g(\alpha)}{T^2}\right]$, calculée avec b = 1/2 et b = 2/3 permet d'attribuer à l'ordre formel de la réaction la valeur 2/3 qui correspond, indiquent les auteurs, à un mécanisme de contraction progressive de l'interface sphérique.

En conclusion, cette étude nous permet de mettre en évidence les points suivants :

— En ce qui concerne le carbonate recristallisé et pour des grains calibrés après broyage modéré, la température initiale de la décomposition ne dépend que de la pression et est indépendante de la taille des particules. Nous pensons, d'après ce résultat, que la cinétique de décomposition doit être gouvernée, dans ce domaine de température, par un mécanisme lié davantage au développement des germes plutôt qu'à leur formation.

Nous avons ensuite montré, sur tous les échantillons, l'existence du point, que nous avons appelé C, dont la température ne dépend que de la pression et qui correspond à une brusque modification des paramètres cinétiques de la réaction ; en particulier, l'ordre formel a la valeur 2/3 avant le point C et la valeur 1 au-delà de ce point. Ceci permet de supposer que la réaction s'effectue selon deux mécanismes successifs (49) à (52) : nous pouvons admettre que si la décomposition commence uniformément à la surface des grains, elle est d'abord gouvernée (b = 2/3) par la progression régulière de l'interface réactionnel vers le centre de chaque grain, entraînant une transformation homothétique de celui-ci ; cette hypothèse est d'ailleurs compatible avec les observations visuelles. Elle s'accélère ensuite (b = 1) vraisemblablement par suite de la formation d'un

plus grand nombre de germes et leur développement dans toutes les directions ou à cause d'une modification du processus de diffusion.

— En ce qui concerne le carbonate chimique, constitué de grains petits et non calibrés, nous avons vu que la vitesse globale de réaction ne peut être explicitée par une loi cinétique simple. La superposition de plusieurs phénomènes, difficiles à isoler, intervient certainement dans le mécanisme de la réaction. De plus, la température initiale de décomposition est plus basse que celle obtenue pour le carbonate recristallisé. En tenant compte des résultats antérieurs (traitements mécanique et thermique), nous pensons que cette réaction est favorisée par des germes potentiels, nombreux à la surface de grains très petits.

6 - REVERSIBILITE DE LA REACTION.

Nous avons cherché une nouvelle approche de l'équilibre $CdCO_3 \rightleftarrows CdO + CO_2$ en étudiant les réactions de décomposition et de recarbonatation, d'une part, au cours de chauffages et de refroidissements successifs, d'autre part, à partir de mélanges de carbonate et d'oxyde de cadmium.

a) Cycles thermiques successifs.

Nous allons considérer tout d'abord le comportement d'échantillons de carbonate soumis à des cycles thermiques successifs, en désignant par "cycle thermique" un chauffage suivi d'un refroidissement dans la zone de température où se produisent les réactions de décarbonatation et de recarbonatation. La température du four varie comme précédemment à la vitesse de $2°.min^{-1}$ et la pression

du gaz carbonique reste constante pendant toute la durée d'une série de cycles. Pour les expériences décrites ici, la valeur choisie est de 50 bar mais nous avons constaté que l'évolution des résultats est analogue lorsque la pression est plus élevée.

Le processus expérimental est le suivant :

Au premier chauffage, la décomposition du carbonate est totale. Nous désignons par S_o l'aire du pic mesurée sur le diagramme débit/temps.

Au refroidissement, il se produit une recarbonatation généralement lente et partielle de l'oxyde.

Au chauffage suivant, le carbonate du mélange carbonate-oxyde se décompose. C'est la mesure de l'aire S_1 du pic qui permet de connaître quelle était la composition de l'échantillon au début de cette réaction.

Au refroidissement, nouvelle recarbonatation partielle.

etc...

Généralement, le refroidissement est effectué immédiatement après le chauffage tandis que le chauffage peut intervenir soit immédiatement après le refroidissement soit après un temps plus ou moins long pendant lequel la température est maintenue à une valeur favorable à la recarbonatation. A 50 bar, c'est une température voisine de 485°C que nous avons retenue.

Nous avons déjà indiqué que, pour une pression donnée, la sensibilité du débitmètre est la même quel que soit le sens de parcours du gaz dans le tube. Ainsi, le rapport des aires, S_n ou s_n, des pics de décomposition ou de recarbonatation à l'aire S_o du pic de première décomposition, correspond à la proportion de gaz carbonique mis en jeu au cours des réactions, donc à la proportion -en moles- de carbonate décomposé ou reconstitué.

Les schémas des figures 38 et 39 représentent, pour deux exemples différents, l'amplitude relative des décarbonatations et recarbonatations suivant la succession chronologique des expériences. Dans le premier cas, on peut remarquer que le taux de recarbonatation ne dépasse pas 20 % de l'oxyde formé.

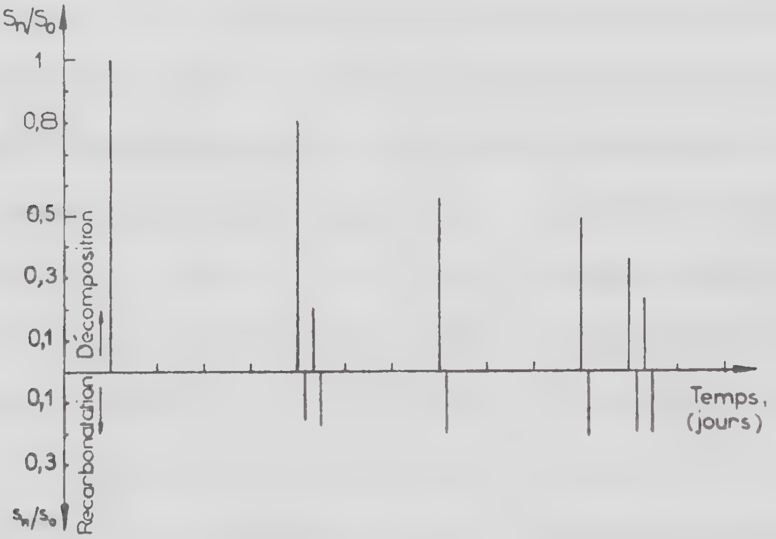


Fig. 38 - Cycles thermiques successifs (p_{CO_2} = 50 bar)
$CdCO_3$ chimique

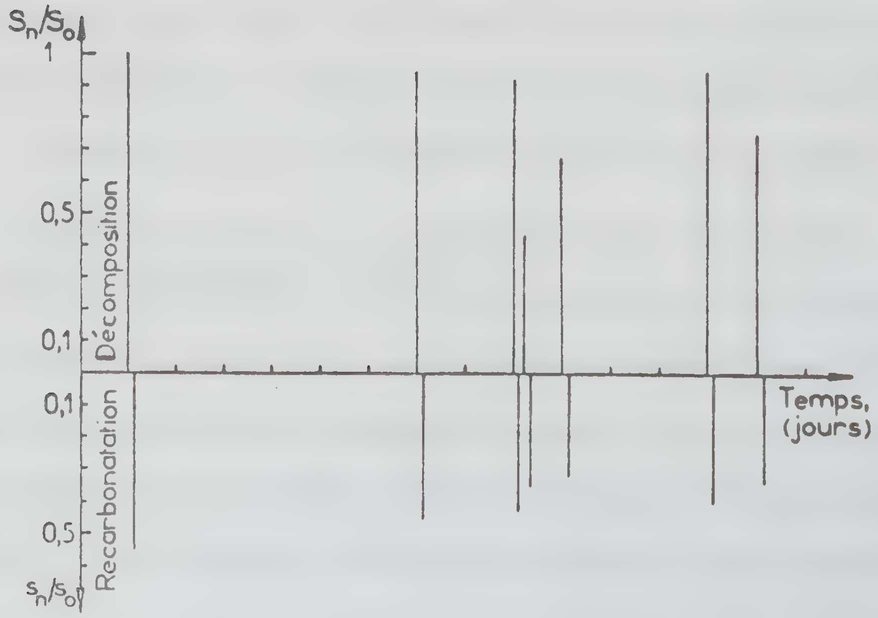


Fig. 39 - Cycles thermiques successifs (p_{CO_2} = 50 bar)
$CdCO_3$ recristallisé broyé

C'est l'ordre de grandeur habituellement rencontré , il ne dépend pas de la pression de gaz carbonique. Dans le deuxième exemple, qui est le cas particulier du carbonate recristallisé préalablement soumis à un broyage intense, il faut remarquer le taux de recarbonatation de 50 %, exceptionnellement important.

Sur les figures 40 et 41, sont notées, pour ces mêmes exemples, les températures caractéristiques des pics de décomposition, en fonction de la proportion du carbonate présent dans l'échantillon. Nous observons une variation

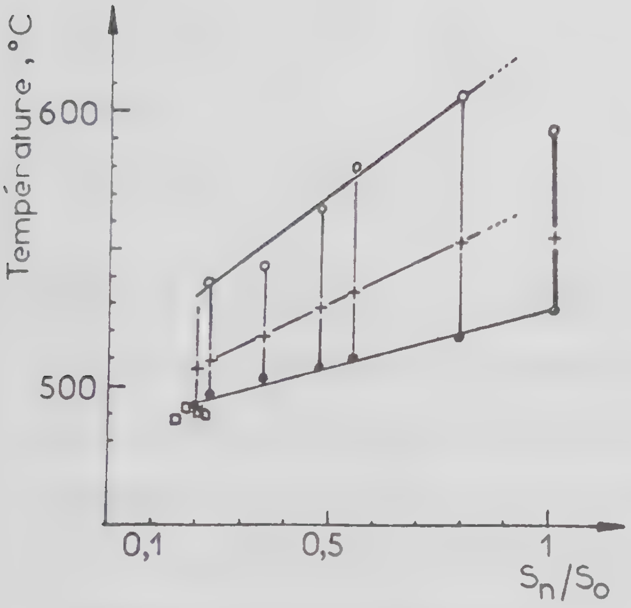


Fig. 40 - $CdCO_3$ chimique

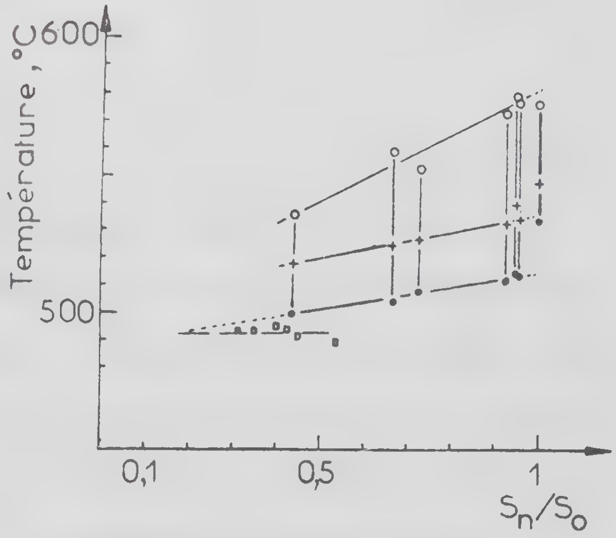


Fig. 41 - $CdCO_3$ recristallisé broyé

Températures caractéristiques des réactions en fonction de la proportion de $CdCO_3$ dans l'échantillon.

pratiquement linéaire des températures en fonction de la composition. Une extrapolation de ces températures jusqu'à S_n/S_o = 1, qui correspondrait au carbonate pur, conduit le plus souvent à des températures et des cinétiques de décomposition différentes de celles des échantillons initiaux. Cette remarque montre que

le mécanisme réactionnel d'un carbonate fraîchement formé est différent de celui de produits plus anciens. Nous avons aussi indiqué sur ces mêmes figures (par les signes ▫) les températures auxquelles le début de la recarbonatation est observé, en les situant en fonction de la proportion de carbonate reconstitué pendant la réaction. Cette représentation montre que, lorsque la décomposition et la recarbonatation sont de même importance, elles commencent sensiblement à la même température. La réaction se présente alors comme une réaction réversible mais on constate que seule une fraction de l'échantillon y participe. De plus, pour une pression donnée, cette température est la même quelle que soit l'origine du carbonate initial.

A partir de ces observations, nous proposons les explications suivantes :

— L'abaissement régulier de la température initiale de la décomposition avec l'augmentation de la proportion d'oxyde peut être dû au fait que l'oxyde joue le rôle de germes, la cinétique de décomposition ne serait plus liée alors qu'au seul développement de ces germes mais on doit noter la proportion importante d'oxyde nécessaire à l'abaissement maximal de la température.

— Dans les conditions expérimentales de ces cycles thermiques successifs, la réversibilité de la réaction est obtenue uniquement lorsque la décomposition a lieu immédiatement après la recarbonatation ; dans ce cas, le carbonate qui se décompose est celui qui vient de se former. On peut penser que, dans les autres cas, la stabilisation plus ou moins prolongée de la température à une valeur élevée, tout en permettant la formation d'une nouvelle quantité de carbonate, a un effet de recuit sur le carbonate déjà formé, ce qui élève sa température de décomposition.

Il est très vraisemblable que les deux facteurs : présence de l'oxyde et formation récente du carbonate agissent simultanément pour favoriser la réaction.

b) Mélanges de carbonate et d'oxyde.

En vue de compléter les résultats obtenus au cours de cycles thermiques successifs, nous avons effectué plusieurs séries d'expériences en prenant comme échantillon initial un mélange de carbonate et d'oxyde, préparé à la température ordinaire à partir des produits du commerce préalablement séchés, d'origine Johnson-Matthey. La composition est toujours définie, comme précédemment, par le pourcentage en moles de carbonate contenu dans l'ensemble du mélange.

D'une manière générale, il se produit, au cours du chauffage, une recarbonatation de l'oxyde présent dans l'échantillon. Ainsi, la composition du mélange au début de la décomposition est différente de sa composition initiale. Le plus souvent, la recarbonatation de l'oxyde est très partielle (de l'ordre de 15 à 20 %) et le nouveau mélange ainsi obtenu a un comportement analogue à celui décrit dans le paragraphe précédent. Nous devons seulement noter que la température de la décomposition est moins bien connue au premier chauffage car recarbonatation et décomposition se succèdent sans qu'il soit possible de distinguer nettement la fin d'une réaction et le début de l'autre.

Le comportement de mélanges d'oxyde et de carbonate que nous allons décrire maintenant doit être considéré comme particulier. Il n'a été observé en effet que pour un seul échantillon d'oxyde et une fois celui-ci utilisé, nous n'avons jamais retrouvé de comportement identique sur aucun autre. Cet échantillon, de quelques grammes, provenait d'une quantité plus importante

d'oxyde du commerce, d'origine Johnson-Matthey ; nous pouvons seulement indiquer qu'il avait été conservé au dessicateur après un séjour prolongé à l'étuve à 120°C. Les expériences ont été effectuées sous une pression de gaz carbonique de 50 bar pour des variations de température de 2°.min^{-1}.

Pendant le chauffage, cet oxyde, s'il est seul en expérience, se recarbonate de façon très importante (de l'ordre 80 %) ; additionné d'une faible quantité de carbonate, il se recarbonate totalement avant 490°C et lorsque la quantité de carbonate ajoutée est supérieure à celle qui correspond à un mélange équimolaire, la recarbonatation de l'oxyde n'est que partielle.

Le tableau 1 indique, pour chaque mélange, le pourcentage initial de carbonate et le pourcentage de carbonate au début de la décomposition ; dans la première colonne, figure l'ordre chronologique des expériences. Nous voyons que les recarbonatations totales et partielles sont bien liées à la composition initiale et ne semblent pas dépendre de l'ordre des expériences, ce qui exclut l'hypothèse d'une modification fortuite des produits au cours du temps. Les deux types de résultats, désignés par A et B, sont obtenus pour des pourcentages respectivement inférieurs et supérieurs à celui du mélange équimolaire. Pour cette composition, deux expériences (n° 1 et n° 4) ont conduit au type A tandis qu'une autre (n° 5), pour laquelle l'échantillon avait été au préalable compacté à la température ordinaire, a conduit au type B. L'échantillon composé de 99 % de carbonate se comporte comme du carbonate pur.

Une représentation schématique des résultats du tableau 1 est donnée figure 42. La composition du mélange au début de la décomposition est indiquée en ordonnées et la composition initiale figure sur l'axe des abscisses. Ainsi, sur chaque verticale, le segment inférieur, en tracé discontinu, représente le pourcentage de carbonate mis en expérience tandis que le segment supérieur, en trait continu, représente le pourcentage de carbonate formé pendant le chauffage.

TABLEAU 1

n° expérience	% $CdCO_3$ initial	% $CdCO_3$ avant la décomposition	type
6	99	(99-100)	
10	80	90	B
3	67	83	B
5 *	50	68	B
1	50	100	A
4	50	100	A
2	33	100	A
8	20	100	A
7	1	100	A
9	0	78	

* échantillon compacté

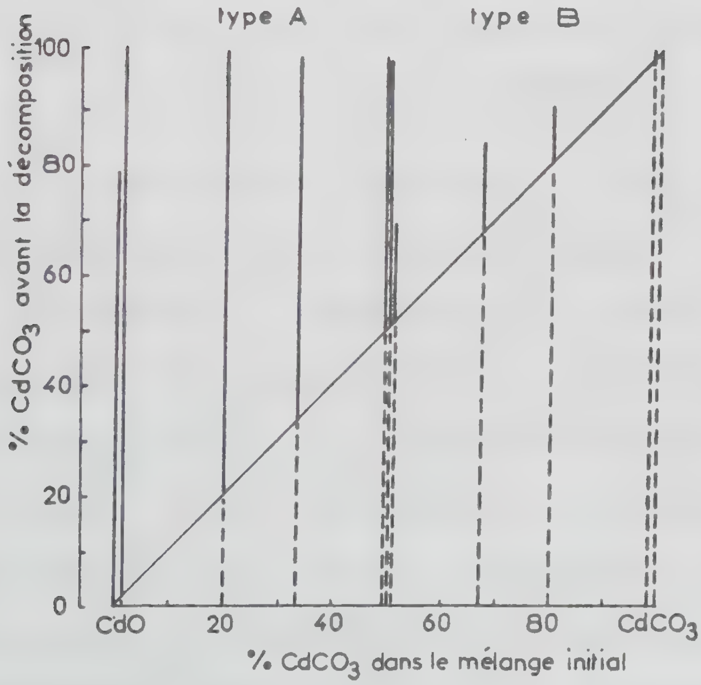


Fig. 42 - Représentation schématique de la carbonatation de CdO au cours du chauffage.

Les figures 43 et 44 reproduisent, pour les types A et B, les enregistrements, en fonction du temps, de l'analyse débitmétrique, de l'ATD et de la température.

Sur les diagrammes du type A, nous observons quatre accidents tout à fait comparables sur les courbes d'ATD et de débit. Les deux premiers, notés r et R, correspondent à des effets exothermiques et à des absorptions de gaz par l'échantillon tandis que les deux suivants, notés σ et S, correspondent à des effets endothermiques et à des dégagements de gaz.

Nous ne pouvons proposer aucune interprétation pour identifier les phénomènes r et σ qui pourraient ne pas être indépendants. Les produits formés correspondant étant en quantité trop faible, ils n'ont pu être décelés par diffraction des rayons X. Ainsi, le spectre X d'un échantillon initialement composé de 99 % d'oxyde et de 1 % de carbonate, chauffé jusqu'à 300°C (point M) puis trempé, ne montre pas d'autres raies que celles de l'oxyde ; de même, les spectres X, obtenus après des chauffages jusqu'à 475°C (point N) et 502°C (point P) sont identiques et correspondent à celui du carbonate.

Pour le type B, au chauffage, la recarbonatation, relativement faible, est très étalée en température, de sorte que les effets correspondants passent pratiquement inaperçus sur les diagrammes. La décomposition commence à 491°C et s'effectue en deux étapes ; il n'est pas possible d'estimer la proportion qui revient à chacune d'elles. Contrairement à ce que nous avons observé au cours de cycles thermiques successifs, la décomposition commence toujours à la même température (à 1° près) quelle que soit la composition. Nous rappelons que dans les mêmes conditions expérimentales, la décomposition du carbonate pur commence seulement à 530°C. L'abaissement de la température peut être dû, dans ce cas également,

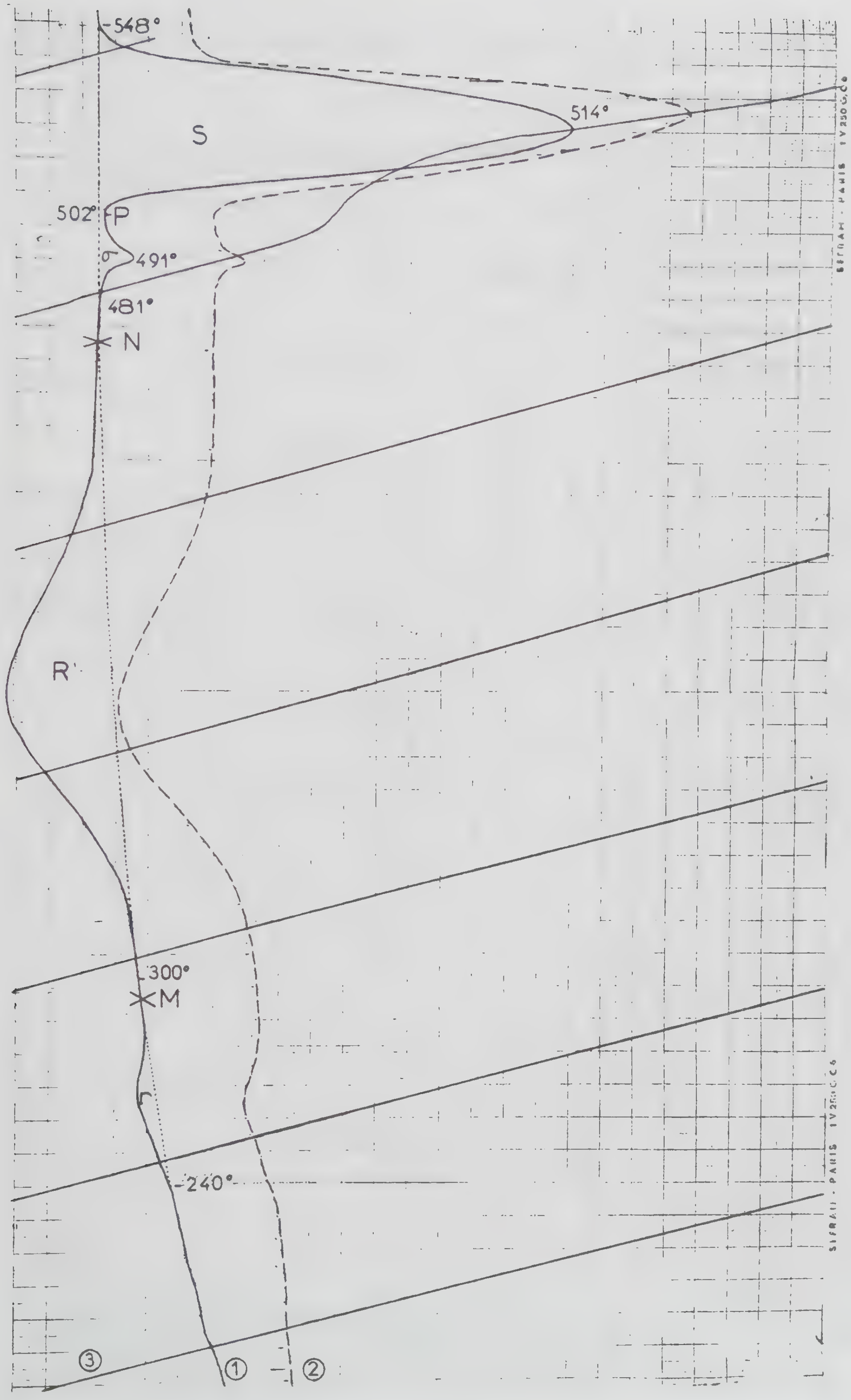


Fig. 43 - Type A : Mélange initial 20 % $CdCO_3$ + 80 % CdO (% en moles)
(1) Analyse débitmétrique (2) ATD (3) Température

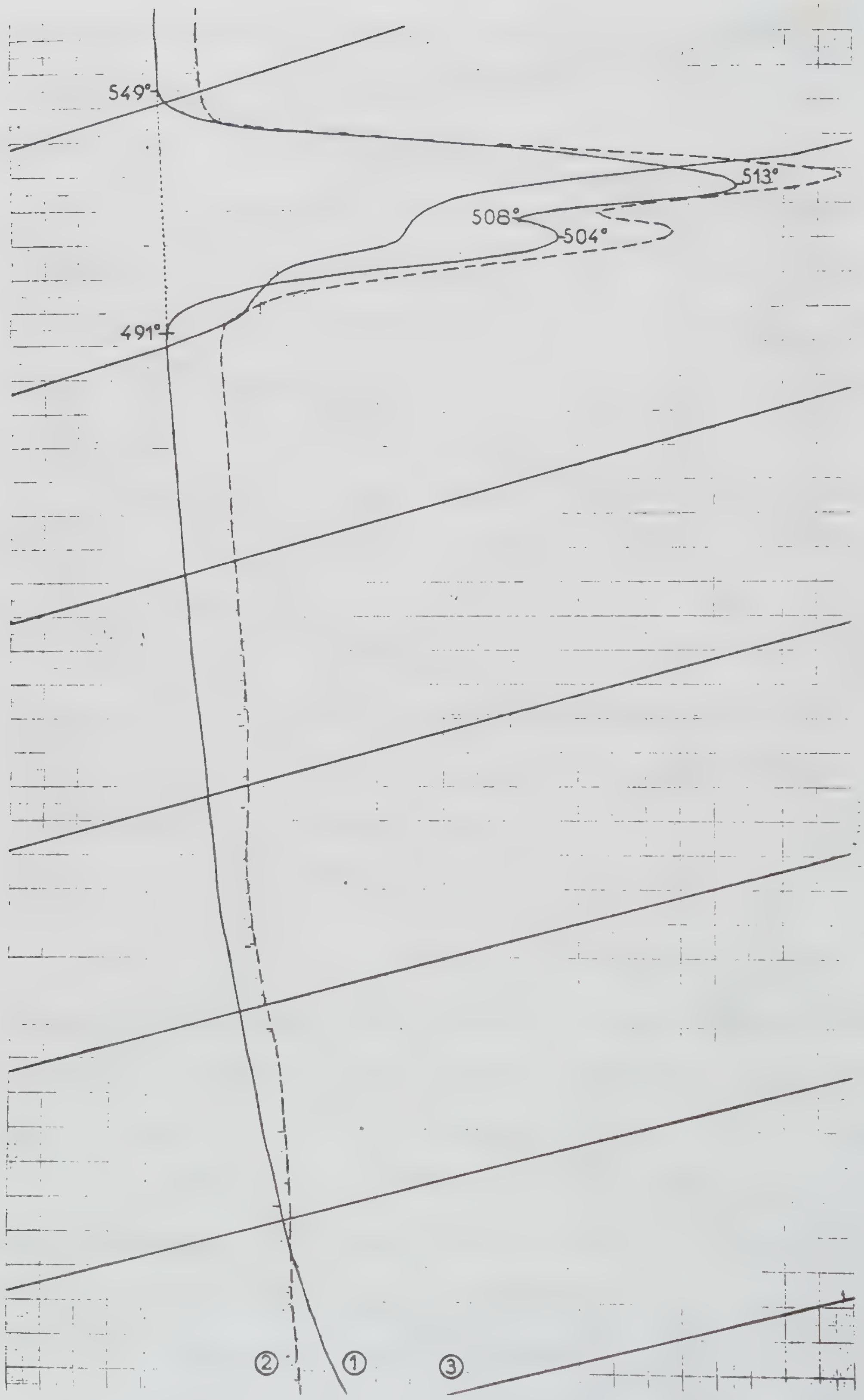


Fig. 44 - Type B : Mélange initial 67 % $CdCO_3$ + 33 % CdO (% en moles)
(1) Analyse débitmétrique (2) ATD (3) Température

à la présence de carbonate formé dans la première partie du chauffage et à celle d'oxyde (mélangé initialement) jouant le rôle de germes.

Au refroidissement, la recarbonatation commence à une température également bien reproductible qui est, pour l'ensemble des expériences, de 489 ± 1°C. La proportion de carbonate formé est relativement importante, presque toujours supérieure à 50 % et la réaction est assez rapide pour se traduire, sur la courbe température/temps, par un palier très net.

Donc, si nous considérons uniquement les températures initiales de décomposition et de recarbonatation, la réaction apparaît comme réversible. La température d'équilibre peut être estimée à 490 ± 2°C, mais comme précédemment, une fraction de l'échantillon semble ne pas participer directement à la réaction.

III - CHALEUR DE DECOMPOSITION DU CARBONATE DE CADMIUM.

Nous nous proposons, dans cette dernière partie, de déterminer la chaleur de décomposition du carbonate de cadmium.

La mesure directe n'a pas été possible puisque nous ne disposons pas de calorimètre adaptable à ce type d'expérience. Seules des mesures indirectes étaient envisageables. Nous avons tout d'abord estimé l'enthalpie de décomposition par application de l'équation de Van't Hoff dans les conditions d'équilibre de la réaction. Nous avons ensuite mesuré cette grandeur par une méthode comparative à l'aide du dispositif d'ATD sous pression ; cependant, l'exploitation des résultats reste liée à l'utilisation d'étalons de quantité de chaleur nécessaires en calorimétrie indirecte.

1 - CALCUL PAR APPLICATION DE L'EQUATION DE VAN'T HOFF.

Lorsqu'une transformation s'effectue de façon réversible et fait intervenir des constituants qui sont seuls dans leur phase, il est possible d'exprimer la variation de la température de transformation en fonction de la pression, par la relation de Clapeyron : $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$,

ΔS et ΔV étant respectivement les variations d'entropie et de volume lors de la transformation considérée. En utilisant l'expression de la variation d'entropie $\Delta S = \Delta H/T$, cette relation se met sous la forme : $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T.\Delta V}$

Dans le cas d'une réaction mettant en jeu une phase gazeuse, la

différence de volume entre les phases condensées est négligeable devant le volume du gaz ($\Delta V \simeq V_{gaz}$). Un calcul approché qui suppose la chaleur de réaction constante dans l'intervalle de température considéré et le comportement du gaz assimilable à celui d'un gaz parfait, permet l'intégration de la formule précédente et conduit à l'équation de Van't Hoff :

$$Ln\ p = - \frac{\Delta H}{RT} + Cte$$

La représentation du logarithme de la pression en fonction de l'inverse de la température absolue est une droite de pente $- \frac{\Delta H}{R}$.

L'étude de la réaction $CdCO_3 \leftrightarrows CdO + CO_2$ sous pression de gaz carbonique, pour des variations de température à la vitesse de $2°.min^{-1}$, nous a permis d'établir une relation entre la pression du gaz et les températures initiales de décomposition et de recarbonatation. Les expériences complémentaires (réactions dans des conditions isothermes, influence des traitements mécanique et thermique, cycles thermiques successifs, mélanges de carbonate et d'oxyde) nous ont indiqué que la courbe d'équilibre est très proche de la courbe de recarbonatation et peut s'en déduire par une translation de quelques degrés seulement. A 50 bar, par exemple, nous avions obtenu 488 $\pm$ 3°C pour la température de recarbonatation et 490 $\pm$ 2°C pour celle d'équilibre.

Sur la figure 45, nous avons reproduit, dans le système de coordonnées log p , 1/T, les résultats concernant la recarbonatation (courbe 3) ainsi qu'à titre indicatif, ceux concernant la décomposition des deux variétés de carbonate (courbes 1 et 2). La désignation 1, 2, 3 conserve la même signification que sur la figure 25.

Les courbes 1 et 2 ne peuvent pas être assimilées à des droites dans tout l'intervalle étudié et les quantités de chaleur que l'on pourrait calculer

à partir de la pente des portions rectilignes ne sont pas représentatives d'une enthalpie de réaction. Différentes suivant le domaine envisagé, la plus grande des valeurs est obtenue à basse pression pour la courbe 1, elle est de l'ordre de 43 kcal.mole^{-1}. Aux pressions plus élevées, les pentes diminuent et tendent à devenir égales entre elles. Ainsi entre 150 et 300 bar, nous obtenons respectivement 27 et 25 kcal.mole^{-1} à partir des courbes 1 et 2.

Pour la courbe 3, la variation de log p en fonction de 1/T est linéaire dans tout le domaine de pression considéré. En tenant compte de tous les

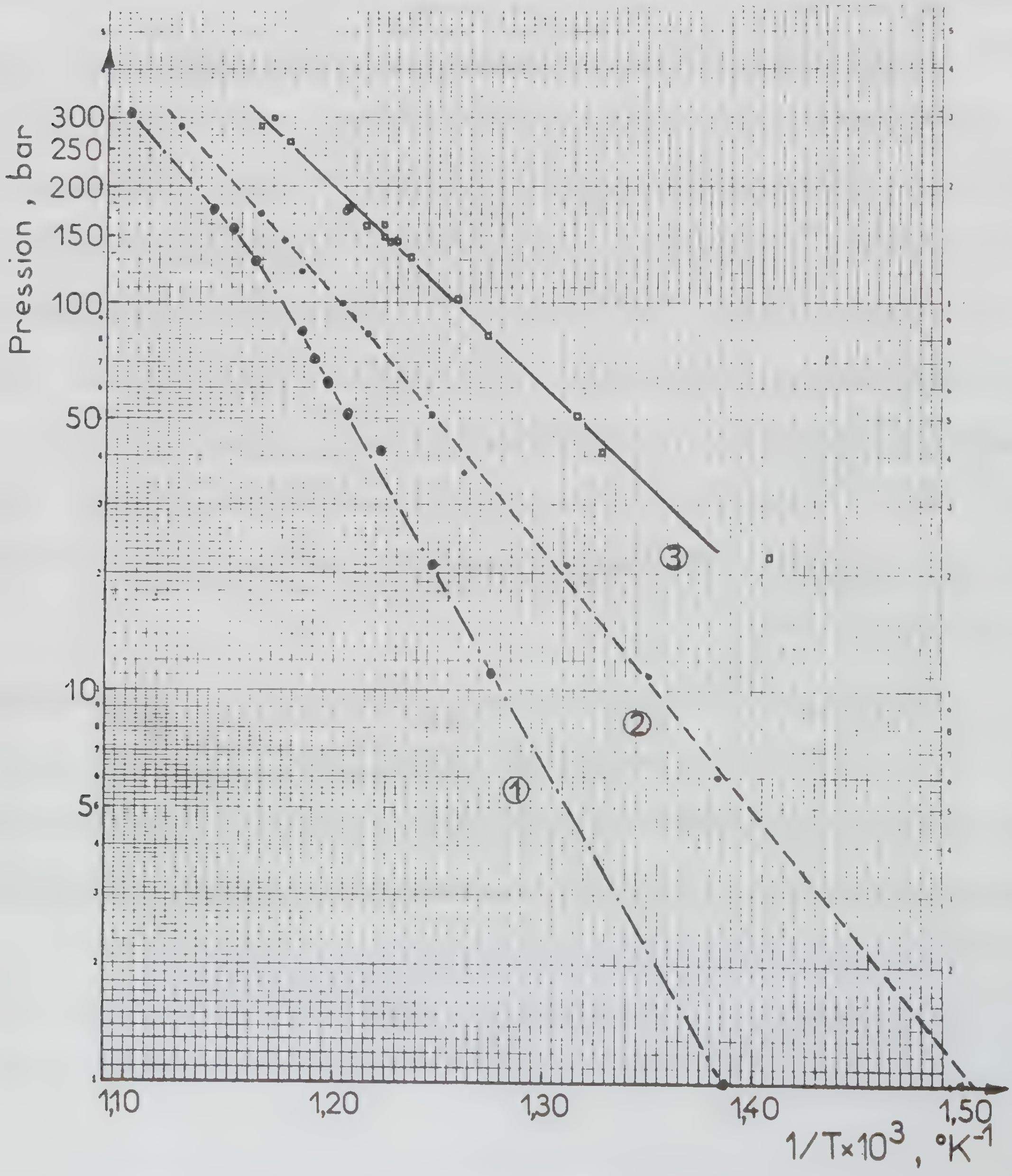


Fig. 45 - Décomposition (1 et 2) et Recarbonatation (3) dans le système de coordonnées (log p - 1/T)

points expérimentaux - entre 50 et 300 bar - l'équation de la droite, calculée par la méthode des moindres carrés, conduit à une quantité de chaleur de 23 $\pm$ 1 kcal.mole^{-1}. Ayant indiqué précédemment que la courbe d'équilibre est très proche de cette droite, nous proposons donc cette valeur pour l'enthalpie de la réaction. L'incertitude qui résulte de la différence des pentes de ces droites ne peut pas être estimée et la valeur $\pm$ 1 kcal.mole^{-1} correspond uniquement à la dispersion des données expérimentales utilisées pour l'établissement de l'équation de la courbe 3.

2 - MESURE INDIRECTE PAR ATD.

Le dispositif d'ATD que nous utilisons n'avait pas été prévu initialement pour cette application particulière. On sait, en effet, que pour des mesures quantitatives, il est souhaitable que l'élément détecteur soit placé à l'extérieur de l'échantillon pour rendre si possible négligeables les facteurs correctifs liés aux propriétés physiques des échantillons. Dans notre dispositif, l'élément sensible est le thermocouple de mesure placé au centre de l'échantillon et cette disposition nous a conduit à des conditions rigoureuses d'utilisation pour que l'étalonnage avec la substance de référence puisse être valable. Ces conditions étant réalisées, nous avons pu faire des mesures sous pression de gaz carbonique.

a) Principe de la mesure.

Le principe de la mesure est simple puisqu'il s'agit de comparer les aires des pics d'ATD correspondant d'une part à la réaction à étudier, d'autre

part à une réaction "témoin" pour laquelle la quantité de chaleur mise en jeu est connue. Pour une réaction donnée, on peut considérer que l'aire S du pic d'ATD est proportionnelle à la quantité de chaleur et écrire la relation $S = k. \Delta H$, dans laquelle k est un facteur qui dépend à la fois de l'appareillage, des conditions de l'expérience et des échantillons eux-mêmes.

Pour que la comparaison des aires des pics d'ATD obtenus au cours d'expériences différentes corresponde effectivement à la comparaison des quantités de chaleur, il faut que la valeur de k reste constante. Or, si la reproduction de conditions expérimentales déterminées est relativement facile, l'obtention d'une similitude suffisante de propriétés telles que conductibilité thermique, chaleur massique, densité... entre l'échantillon et la référence n'est jamais entièrement réalisée. De plus, il faudrait que les deux effets thermiques à comparer soient du même ordre de grandeur, se produisent dans un même domaine et sur un même intervalle de température.

b) Choix de la substance de référence.

En pratique, très peu de ces conditions peuvent être satisfaites simultanément et le choix de la substance de référence sera toujours un compromis entre des impératifs difficilement conciliables. Ce choix est d'ailleurs très limité par la seule nécessité de connaître la chaleur de réaction avec une précision acceptable. Pour tenir compte de ces remarques, nous avons choisi comme "référence" la transformation polymorphique du sulfate de potassium à 583°C. Cette substance a aussi l'avantage d'être stable et sa transformation, totalement réversible, est très reproductible au cours de chauffages et refroidissements successifs. Nous avons utilisé un sulfate de potassium CARLO ERBA, qualité RS pour microanalyse.

Température et chaleur de transformation du sulfate de potassium.

A la pression atmosphérique, nous n'avons pas observé de différence de température décelable entre les expériences effectuées à l'air et en atmosphère de gaz carbonique. Lorsque la pression de gaz carbonique augmente, nous notons une variation des températures caractéristiques de la transformation. Si nous considérons celle du sommet du pic d'ATD, elle est de 585,5°C à 50 bar et de 590°C à 325 bar, la dispersion expérimentale étant inférieure à 0,5° à une même pression. Ce déplacement des températures avec la pression est du même ordre de grandeur que celui indiqué par MAJUNDAR et ROY (53) soit 17° (583 - 600°C) lorsque la pression varie de une à 1000 atmosphères.

En ce qui concerne la chaleur de transformation, des divergences existent entre différentes données de la littérature : parmi les valeurs les plus couramment rencontrées, celle de 1,94 $kcal.mole^{-1}$ a été sélectionnée par le National Bureau of Standards en 1952 (54). D'autres valeurs sont parfois citées, en particulier 2,14 (55) et 2,0 $kcal.mole^{-1}$ (56). Ces résultats dont les valeurs extrêmes diffèrent entre elles de 10 % sont généralement donnés sans aucune référence particulière aux échantillons utilisés. Une donnée récente (57) qui indique la qualité des échantillons est une mesure calorimétrique sur un produit PROLABO pour lequel la valeur de 2,14 $kcal.mole^{-1}$ a été obtenue.

A la vue de cette dispersion, il était naturellement souhaitable de connaître la véritable chaleur de transformation de l'échantillon de sulfate qui a servi à nos expériences. Cette grandeur, déterminée par calorimétrie (x) est égale à 2,04 ± 0,04 $kcal.mole^{-1}$.

(x) Mesure effectuée par J.P. BROS, Laboratoire de Chimie Générale, Université de Provence, 13003 - MARSEILLE.

Nous devons signaler, d'autre part, une comparaison (xx) de l'enthalpie de transformation de notre échantillon de sulfate avec celle d'un échantillon de la même substance fourni par l'I.C.T.A. (International Confederation of Thermal Analysis) et recommandé comme étalon secondaire de température (58), (59). A la précision des expériences, qui est de l'ordre de 1 %, les deux enthalpies de transformation ont été estimées égales.

c) Conditions expérimentales.

Compte tenu des différences existant entre les propriétés physiques du sulfate de potassium et celles du carbonate de cadmium, nous n'avons pas utilisé les données de deux expériences indépendantes, l'une effectuée avec un échantillon de sulfate, l'autre avec un échantillon de carbonate mais nous avons toujours comparé entre elles les aires des pics d'ATD d'une même expérience effectuée sur un mélange sulfate - carbonate. Une observation préalable des thermogrammes nous a permis de vérifier que les deux réactions, transformation du sulfate de décomposition du carbonate, ne semblent pas modifiées par le mélange des deux produits.

D'autre part, la variation importante des températures caractéristiques de la décomposition du carbonate de cadmium avec la pression de gaz carbonique nous a permis de modifier à volonté l'intervalle de température qui sépare les deux réactions. Les calculs de la chaleur de décomposition ont été faits seulement pour des pressions qui permettent leur proximité.

(xx) Comparaison effectuée par M. HARMELIN
Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique , 94 - VITRY.

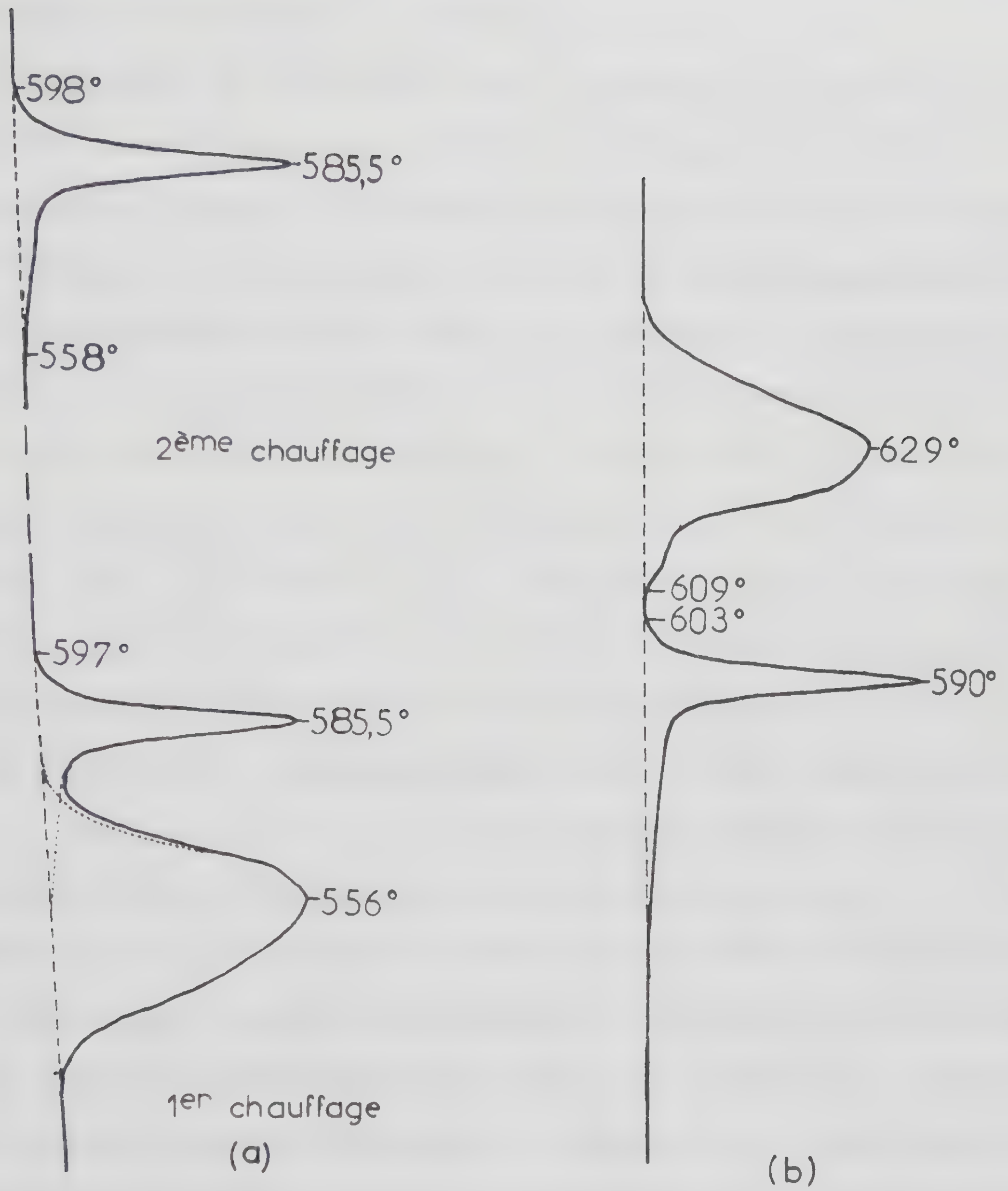


Fig. 46 - ATD d'un mélange de $CdCO_3$ et K_2SO_4.

(a) P_{CO_2} = 50 bar

(b) P_{CO_2} = 325 bar.

La figure 46 donne deux exemples de ces conditions :

— a) à 50 bar, nous observons la décomposition du carbonate suivie de la transformation du sulfate ; dans l'intervalle de température 560 - 580°C, les deux effets thermiques sont superposés. Le tracé discontinu montre qu'elle pourrait être approximativement la forme complète de chaque pic mais ne peut être utilisé pour une mesure précise de leurs aires. La seule aire mesurable est celle qui correspond à la somme des deux effets thermiques, désignée par S_t. Nous mesurons ensuite l'aire S_s relative à la transformation du sulfate au cours de plusieurs chauffages ultérieurs de l'échantillon qui est alors un mélange d'oxyde de cadmium et de sulfate de potassium. L'aire S_c relative à la décomposition du carbonate est obtenue par différence. Pour la mesure de S_s, nous n'avons pas tenu compte des surfaces enregistrées au refroidissement bien que la réaction soit réversible car il n'est pas certain que l'environnement thermique puisse être considéré comme identique, à une température donnée, selon qu'elle est atteinte dans le sens croissant ou décroissant.

— b) à 325 bar, l'ordre de succession des réactions est inversé, nous observons d'abord la transformation du sulfate suivie de la décomposition du carbonate ; un intervalle de température de quelques degrés sépare les deux réactions et les mesures de S_c et S_s s'effectuent sans difficulté. Cette séparation des deux pics, obtenue pour le carbonate d'origine chimique JOHNSON-MATTHEY aux pressions de l'ordre de 300 bar, se produit à des pressions moins importantes, à partir de 200 bar, pour le carbonate recristallisé.

d) Analyse des résultats.

Le principe du calcul est le suivant : si nous désignons par S les aires des pics d'ATD, M les masses molaires, m les masses en expérience et ΔH les enthalpies molaires de réaction, en affectant l'indice s aux grandeurs relatives

au sulfate et l'indice c à celles relatives au carbonate, nous pouvons écrire les deux relations :

$$S_c = k \, \Delta H_c \, \frac{m_c}{M_c} \qquad \text{et} \qquad S_s = k \, \Delta H_s \, \frac{m_s}{M_s}$$

L'égalité des coefficients k, que l'on peut supposer réalisée lorsque les deux réactions ont lieu au cours de la même expérience et dans des domaines de température très proches, conduit à :

$$\Delta H_c = \Delta H_s \, \frac{M_c}{M_s} \, \frac{S_c}{S_s} \, \frac{m_s}{m_c} = K \, \frac{\sigma_c}{\sigma_s}$$

en posant : $K = \Delta H_s \, \frac{M_c}{M_s}$ ($M_c = 172{,}4$ et $M_s = 174{,}2$)

et $\sigma = \frac{S}{m}$.

La grandeur σ ainsi définie, qui est l'aire du pic d'ATD rapportée à l'unité de masse de la substance qui a réagi, traduit en quelque sorte la sensibilité de l'ensemble du dispositif expérimental pour l'effet thermique considéré. L'observation des variations de cette grandeur permet également un examen critique des résultats.

Les grandeurs notées dans le tableau 2 ont été choisies pour rendre compte à la fois des conditions des expériences et des résultats. L'ordre chronologique n'est pas respecté. Deux enceintes laboratoire ont été utilisées, elles sont désignées par a et b dans la colonne 2. Dans les colonnes 6, 7, 8 figurent seulement les aires effectivement mesurées par planimétrie ; lorsque l'une des aires est déduite des deux autres, sa valeur n'est pas indiquée. On voit ainsi pour quelles expériences les mesures directes de S_c et S_s ont été possibles.

TABLEAU 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Expér. n°	Enceinte	P_{CO_2} bar	m_s g	m_c g	$S_t=S_c+S_s$ cm^2	S_s cm^2	S_c cm^2	σ_s cm^2/g	σ_c cm^2/g	σ_c/σ_s
1	a	50	0,602			3,64		6,05		
2	a	50	0,600	0,100	11,75	3,93		6,50	78,2	12,05
3	a	50	0,569	0,150	17,52	4,05		7,13	89,8	12,58
4	a	50	0,860	0,183	19,18	5,09		5,92	77,0	13,00
5	b	50	0,503	0,104	16,69	4,71		9,40	115,0	12,20
6	b	50	0,572	0,057	11,85	5,26		9,20	114,3	12,45
7	b	50	0,588	0,120	20,17	5,63		9,58	121,0	12,60
8 x	b	202	0,575	0,119	19,19	5,49	13,69	9,55	114,0	12,00
9	b	218	0,584	0,120	13,41		9,66	6,41	80,5	12,55
10	b	245	0,574	0,193		4,95	20,37	8,65	105,5	12,20
11 x	b	245	0,611	0,116		5,29	13,14	8,66	113,7	13,10
12	b	326	0,593	0,121		4,16	10,18	7,03	83,6	11,90
13	b	10	0,586	0,118		6,03	17,56	10,30	148,5	14,40
14	a	10	0,625	0,102		4,33	10,33	6,95	101,3	14,57

x $CdCO_3$ recristallisé.

A l'examen de ce tableau, nous pouvons faire les remarques qualitatives suivantes :

Expériences n° 1 et 2 : Elles font intervenir, à la même pression, avec le même dispositif expérimental (a), la même masse de sulfate. Mais alors que ce sulfate est seul pour l'expérience n° 1, il est mélangé à 100 mg de carbonate pour l'expérience n° 2. Les deux valeurs de σ_s diffèrent entre elles de plus de 7 %. Ce résultat confirme bien l'influence non négligeable des caractéristiques des échantillons eux-mêmes et l'impossibilité déjà mentionnée d'effectuer étalonnage et mesure au cours d'expériences différentes.

Expériences n° 1 - 2 - 3 : L'augmentation de la quantité de carbonate, pour une même masse de sulfate, provoque une augmentation de la valeur de σ_s. La même remarque s'applique aux expériences 6 et 7. Cependant, la valeur du rapport σ_c/σ_s reste indépendante de la composition des échantillons.

Expérience n° 4 : Les quantités des deux produits sont plus importantes et un creuset différent a dû être utilisé. Les valeurs respectives de σ_c et σ_s sont modifiées mais leur rapport reste constant à la précision des expériences près.

Expériences n° 2 - 3 - 4 comparées à 5 - 6 - 7 : Les trois premières sont effectuées dans l'enceinte (a), les trois autres dans l'enceinte (b). On remarque une plus grande sensibilité avec l'enceinte (b) bien que les caractéristiques générales de ces ensembles soient apparemment les mêmes.

Expériences n° 8 et 11 : Elles sont effectuées, et ce sont les seules, avec du carbonate recristallisé. Malgré le plus grand étalement en température de la décomposition, les valeurs de σ_c/σ_s ne diffèrent pas de celles obtenues avec le carbonate chimique.

Expériences n° 8 à 12 : Les pressions de gaz carbonique sont comprises entre 200 et 325 bar. Aucune variation systématique du rapport σ_c/σ_s n'est observée lorsque la pression varie.

Expériences n° 13 et 14 : Sous une pression de gaz carbonique de 10 bar, les deux valeurs du rapport σ_c/σ_s, obtenues avec les deux dispositifs expérimentaux, sont comparables entre elles mais elles sont différentes des précédentes. A cette pression, les températures des sommets des pics d'ATD des deux réactions diffèrent d'au moins 80°C. Les effets thermiques se manifestent alors dans des domaines de température trop éloignés l'un de l'autre pour que la sensibilité

expérimentale σ_S calculée dans l'un deux puisse être utilisée valablement dans l'autre. Nous ne tiendrons pas compte des résultats obtenus dans ces conditions.

e) Valeurs numériques.

A partir de ces expériences, nous avons pu calculer le rapport σ_C/σ_S qui est directement proportionnel à ΔH_C. Pour les six expériences effectuées à 50 bar (n° 2 à 7), si nous considérons la moyenne entre les deux valeurs extrêmes du rapport σ_C/σ_S et l'écart maximum à cette valeur, nous obtenons :

$$\sigma_C/\sigma_S = 12{,}5 \pm 0{,}5$$

Pour les expériences à pressions plus élevées (n° 8 à 12), nous obtenons de la même manière

$$\sigma_C/\sigma_S = 12{,}5 \pm 0{,}6$$

Les deux valeurs sont identiques. Nous pouvons alors considérer, pour l'ensemble des expériences (N° 2 à 12), la moyenne arithmétique de tous ces résultats et la moyenne des écarts à cette valeur, nous obtenons :

$$\sigma_C/\sigma_S = 12{,}4 \pm 0{,}3$$

ce qui correspond à une dispersion du ± 2,5 %. A la précision de nos expériences près, ce résultat est indépendant de la pression. Il en sera donc de même de la chaleur de décomposition du carbonate de cadmium si, naturellement, la chaleur de transformation du sulfate de potassium reste constante. Nous admettrons que cette condition est satisfaite dans l'intervalle de pression considéré.

Si nous utilisons $\Delta H_S = 2{,}04$ kcal.mole^{-1}, nous obtenons ainsi ΔH_C = 24,8 ± 1,2 kcal.mole^{-1}. L'erreur indiquée tient compte, à la fois, de la reproductibilité des mesures de σ_C/σ_S et de l'imprécision sur la mesure de ΔH_S. En prenant pour ΔH_S la valeur de 1,94 kcal.mole^{-1} donnée par le N.B.S., nous aurions

obtenu $\Delta H_C = 24,0 \pm 0,6$ kcal.mole^{-1}, l'erreur indiquée se rapportant alors uniquement à la mesure de σ_C/σ_S.

Comparaison de nos résultats aux données antérieures.

La diversité des données antérieures de la littérature (Cf. Chapitre I, § 5) relatives à l'enthalpie de décomposition du carbonate de cadmium est telle qu'elle rend peu significatif tout essai de comparaison.

L'enthalpie standard de réaction calculée à partir de la chaleur de formation des composés est de 23,8 kcal.mole^{-1} (60) (61).

CONCLUSION

En abordant ce sujet, nous voulions déterminer, d'une manière aussi complète que possible, l'équilibre $CdCO_3 \rightleftarrows CdO + CO_2$ en fonction de la température et de la pression de gaz carbonique. Au terme de ce travail, nous pensons avoir atteint notre objectif grâce à l'ensemble des résultats nouveaux que nous avons obtenu jusqu'à une pression de 300 bar.

Dans cette conclusion, il nous paraît nécessaire de préciser les traits les plus caractéristiques de notre méthode avant de présenter l'essentiel de notre contribution à l'étude de cet équilibre.

La technique conventionnelle d'ATD nous a permis de suivre, de façon simple mais seulement qualitative, l'influence des paramètres expérimentaux sur la décomposition thermique du carbonate de cadmium.

Pour disposer de résultats plus significatifs, nous avons utilisé, associée à l'ATD, une méthode d'analyse débitmétrique qui est quantitative. Il s'agit d'effectuer, à pression constante et sur un seul échantillon, simultanément l'analyse thermique et la mesure de la quantité de gaz dégagé ou absorbé au cours de variations linéaires de la température en fonction du temps. L'analyse débitmétrique fournit un diagramme comparable à une courbe de thermogravimétrie dérivée, diagramme qui correspond donc à la vitesse de réaction. Les mesures, qui sont possibles sous pression, permettent une meilleure identification des réactions. Cette méthode nouvelle apporte des compléments à l'interprétation

des données de la seule analyse thermique différentielle. Le couplage de ces deux techniques, quand il est possible, est alors d'un grand intérêt pour toutes les réactions qui mettent en jeu une phase gazeuse.

Résultats nouveaux.

L'étude de la décomposition thermique du carbonate de cadmium a donné initialement des résultats dépendant de l'origine des échantillons, tant du point de vue de la température que de la cinétique des réactions.

Nous avons établi, jusqu'à une pression de 300 bar, les courbes (p,T) de décomposition et de recarbonatation au cours de variations de la température de $2°.min^{-1}$, à pression constante. Ces résultats sont obtenus pour deux variétés de carbonate, un produit du commerce formé de polycristaux et un produit recristallisé par voie hydrothermale.

Nous montrons que :

— En ce qui concerne la décomposition, la température initiale obtenue pour le carbonate recristallisé est supérieure à celle obtenue pour le carbonate chimique et la vitesse de réaction correspondante est plus lente pour le premier que pour le deuxième. Grâce à la mesure de la quantité de gaz dégagé, nous pouvons raisonnablement affirmer que, dans nos conditions expérimentales, la décomposition du carbonate est totale jusqu'à la pression de 300 bar quelles que soient son origine et les particularités qui en découlent.

— La recarbonatation, toujours très partielle à la vitesse de $2°.min^{-1}$ (généralement de l'ordre de 20 %), se produit à une température qui est la même pour les deux variétés. Elle n'apparaît que pour les pressions supérieures à 20 bar.

Dans ces conditions, les réactions de décomposition et de recarbonatation ne sont pas réversibles.

— Les caractéristiques de la décomposition sont modifiées lorsque les échantillons sont soumis à des traitements mécanique et thermique. Le broyage intense du carbonate recristallisé provoque des déformations du réseau cristallin et le développement de contraintes internes ; il s'accompagne d'une augmentation de la réactivité physico-chimique du produit et d'un abaissement de la température de décomposition. Le recuit supprime les effets du broyage sur le carbonate recristallisé mais n'a pas d'influence sur l'échantillon initial "normal". D'autre part, il élève la température de décomposition du carbonate chimique jusqu'à la rendre égale à celle considérée précédemment comme caractéristique du seul carbonate recristallisé.

— La cinétique de décomposition évolue avec la granulométrie des échantillons de carbonate recristallisé. Alors que la température initiale est indépendante de la taille des particules, la réaction, qui est d'autant plus rapide que le produit est plus divisé, s'effectue en deux étapes. Ce résultat est général quelle que soit la pression. Une interprétation cinétique, à partir de théories connues, semble confirmer, dans nos conditions expérimentales, l'existence de deux mécanismes correspondant successivement aux ordres formels 2/3 et 1. Ces valeurs peuvent indiquer que la décomposition est d'abord régie par la progression, à vitesse constante, de l'interface réactionnel, de la surface vers le centre de chaque grain puis s'accélère par suite d'un développement désordonné des germes dans toutes les directions.

— La réversibilité de la réaction $CdCO_3 \rightleftarrows CdO + CO_2$ est obtenue dans certaines conditions : par exemple au cours de cycles thermiques successifs ou lorsque le produit de départ est un mélange d'oxyde et de carbonate. Dans ces

deux cas, nous pensons que la décomposition est favorisée, à la fois par la présence de l'oxyde jouant le rôle de germes et par celle du carbonate venant de se former mais une partie seulement de l'échantillon participe à la réaction.

Cette étude a été complétée par la détermination de la chaleur de décomposition du carbonate de cadmium. En appliquant l'équation de Van't Hoff dans les conditions d'équilibre de la réaction, nous obtenons 23 $\pm$ 1 kcal.mole^{-1}. La mesure, par calorimétrie indirecte, en utilisant comme référence la chaleur de transformation du sulfate de potassium, donne 24,8 $\pm$ 1,2 kcal.mole^{-1} tandis que l'enthalpie standard de réaction, déduite de la chaleur de formation des composés, est de 23,8 kcal.mole^{-1}.

En conclusion, ce travail nous a effectivement permis une meilleure connaissance du système $CdCO_3$ - CdO - CO_2 sous pression de gaz carbonique jusqu'à 300 bar, limite imposée par le choix de la méthode expérimentale.

BIBLIOGRAPHIE

1 - P. BAUD dans P. PASCAL, Nouveau traité de Chimie Minérale,
Masson et Cie, PARIS, 1962, 5,p. 403.

2 - L. CLOUTIER, P.E. PELLETIER, P.E. GAGNON
Trans. R. Soc. Can., Section III, (1936), 30, 149-64.

3 - N. Yu. IKORNIKOVA
Hydrothermal Synthesis of Crystals. (Ed. by A.N. LOBACHEV), Consultants Bureau, New-York, 1971, 80-98.

4 - M.A. DITTE
C.R. Acad. Sci. (1871), 73, 272-73.

5 - J.C. NIEPCE, G. WATELLE-MARION, D. COLSON
C.R. Acad. Sci. (1969), 269C, 632-35.

6 - J.C. NIEPCE, G. WATELLE-MARION
C.R. Acad. Sci. (1969), 269C, 683-86.

7 - J.C. NIEPCE, G. WATELLE-MARION, C. CLINARD
C.R. Acad. Sci. (1972), 274C, 96-99.

8 - M.J.D. LOW, A.M. KAMEL
J. Phys. Chem. (1965), 69, 450-57.

9 - R. Sh. MIKHAIL, A.M. KAMEL
J. Phys. Chem. (1969), 73, n° 7, 2213-16.

10 - R. Sh. MIKHAIL, A.M. KAMEL, N.R. EL-NAZER
Colloques internationaux du C.N.R.S. N° 201 - Thermochimie 1971 p. 613 - 18.

11 - X RAY Powder Data File, A.S.T.M. Philadelphia 1962, n° 8 - 456.

12 - X RAY Powder Data File, A.S.T.M. Philadelphia 1962, n° 5-0640.

13 - P. BAUD dans P. PASCAL, Nouveau Traité de Chimie Minérale,
Masson et Cie, PARIS, 1962, 5, p. 367 - 69.

14 - M. CENTNERSZWER, L. ANDRUSSOW
Z. Phys. Chem. (1924), 111, 79 - 97.

15 - L. ANDRUSSOW
Z. Phys. Chem. (1925), 115, 273 - 88.

16 - P.D. GARN, J.E. KESSLER
Anal. Chem. (1960), 32, 1563 - 65

17 - M.M. PAVLYUCHENKO, E.A. PRODAN
Geterogennye Khim. Reaksii (1961), 50-91.

18 - L.G. BERG V.P. KOVYRZINA
Dokl. Akad. Nauk SSSR, (1963), 151, n° 1, 117-19.
Trad: Proc. Acad. Sci. USSR - Phys. Chem. Section (1963), 151, 563-65.

19 - L.G. BERG, I.S. RASSONSKAYA
Izv. sektora fiz.khim-analiza (1956), 27, 239.

20 - A.A. FOTIEV, V.V. MOCHALOV
Russian J. Inorg. Chem. (1968), 13, 1636-39.

21 - W.E. GARNER (Editor)
Chemistry of the Solid State, Butterworths London, 1965.

22 - K. FISCHBECK, K. SCHNAIDT
Z. Elektrochem. (1932), 38, 199.

23 - K.G. KHOMYAKOV, S.F. YAVORSKAYA, VA. ARBUZOV
Uch. Zap. Moskov. Gos. Univ., Khimiya, n° 6, 1936.

24 - M. MURASIHI
Nippon Kagaku Zasshi (1970), 91, 122-26.

25 - R. Sh. MIKHAIL, D. DOLLIMORE, A.M. KAMEL, N.R. EL_NAZER
J. appl. Chem. Biotechnol. (1973), 23, 419-30.

26 - G. PANNETIER, P. SOUCHAY
Chimie Générale - Cinétique chimique - Masson et Cie, PARIS, 1964.

27 - R. Sh. MIKHAIL, D. DOLLIMORE, A.M. KAMEL, N.R. EL_NAZER
J. appl. Chem. Biotechnol. (1973), 23, 431-39.

28 - N. Yu IKORNIKOVA, B.M. SHEPTUNOV
En russe : Etude des processus de cristallisation dans des conditions hydrothermales.
Nauka, Moscou 1970, 103-12.

29 - C.A. JOUENNE
Céramique Générale- Notions de Physico-chimie - Tome II - Gauthier - Villars, 1960, chapitre 1.

30 - P. BASTIEN, M. COLOMBIE
Métaux - Corrosion Industrie (1959), 34, 447-50.

31 - JAE HO BAE
Rev. Sci. Instrum. USA (1972), 43, 983-85.

32 - Y. TRAMBOUZE, C.G. GACHET, V. DUMAS, H. BOTTAZZI
Instruments et Laboratoires (1969), 49, 9-14.

33 - K. HABERSBERGER, V. BALEK
Thermochim. Acta (1972), 4, 457-60.

34 - A.M. MARTRE, P. POUILLEN, R. AUMONT
J. Therm. Anal. (1974), 6, 203-14.

35 - F. DIN (Editor)
Thermodynamics functions of gases, Butterworths, London, 1962
a) Vol. I, p.121.
b) Vol. II, p. 196 et 45.
c) Vol. I, p. 124-125.

36 - A.M. MARTRE, P. POUILLEN, R. AUMONT
J. Therm. Anal. (1974), 6, 5-16.

37 - M.S. PATERSON
Philos. Mag. G.B. (1959), 4, 451-65.

38 - D. LEWIS, M.W. LINDLEY
J. Amer. Ceram. Soc. (1964), 47, n° 12, 652-53.

39 - K.A. GROSS
Philos. Mag. G.B. (1965), 12, 741-813.

40 - D. LEWIS, M.W. LINDLEY
J. Amer. Ceram. Soc. (1966), 49, n° 1, 49-50.

41 - L. LECRIVAIN, Ch. LEGRAND
Bull. Soc. Fr. Ceram. (1970), n° 89, 4-46.

42 - G.S. KHODAKOV
Doklady Akad. Nauk SSSR (1971), 198, n° 6, 1382-85.

43 - C. GALEY
Thèse de Spécialité - Toulouse 1972.

44 - E.FRIES, Ch. MARHIC
Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. (1973), 96, 91-96.

45 - J. ZSAKÓ
J. Therm. Anal. (1973), 5, n° 2-3, 239-52.

46 - J. ZSAKÓ
J. Chim. Phys. (1969), 66, 1041.

47 - A.W. COATS, J.P. REDFERN
Nature, (1964), 201, 68-69.

48 - M.D. JUDD, M.I. POPE
J. therm. Anal. (1972), 4, 31-38.

49 - J. SESTÁK, G. BERGGREN
Thermochimica Acta (1971), 3, 1-12.

50 - B. DELMON
Introduction à la cinétique hétérogène. Ed. Technip. PARIS 1969, p. 291-92

51 - J. ROUQUEROL
J. Therm. Anal. (1973), 5, 203-16.

52 - V. SATAVA, F. SKVÁRA
J. Am. Ceram. Soc. (1969), 52, 591-595.

53 - A.J. MAJUMDAR, R. ROY
J. Phys. Chem. (1965), 69, n° 5, 1684-86.

54 - National Bureau of Standards
Washington-Circul. US n° 500, 1952.

55 - K.K. KELLEY
U.S. Bureau of Mines - Bull. n° 584,1960.

56 - M. BERNARD
Thèse - Clermont-Ferrand 1961.

57 - L. DENIELOU, Y. FOURNIER, J.P. PETIT, C. TEQUI
C.R. Acad. Sci. (1970), 270, série C, 1854-56.

58 - H.G. Mc ADIE
J. Therm. Anal. (1971), 3, 79-86.

59 - H-G. Mc ADIE in "Thermal Analysis : Proc. Third ICTA Davos 1971"
(Weidermann H-G. édit.) - Birkhäuser Verlag, Basel and Stuttgart 1972, 1, 591.

60 - Basic Tables in Chemistry
ed. Roy A. Keller 1967, Mc Graw-Hill Book Co.

61 - Handbook of Chemistry and Physics
52 th ed. 1971-72.